

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
(UNIVERSITÉ DE PARIS)
POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Paul COSTA

- 1^{re} THÈSE : Structure électronique des carbures et des nitrures de métaux de transition cubiques faces centrées de type NaCl.
- 2^e THÈSE : Influence de la structure électronique sur les propriétés plastiques.

Soutenues le 9 janvier 1968 devant la Commission d'examen.

MM. R. CASTAING Président.

J. FRIEDEL
H. CURIEN } Examineurs.

O.N.E.R.A.
29, Avenue de la Division Leclerc
1968

THÈSES
PRÉSENTÉES
A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
(UNIVERSITÉ DE PARIS)
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

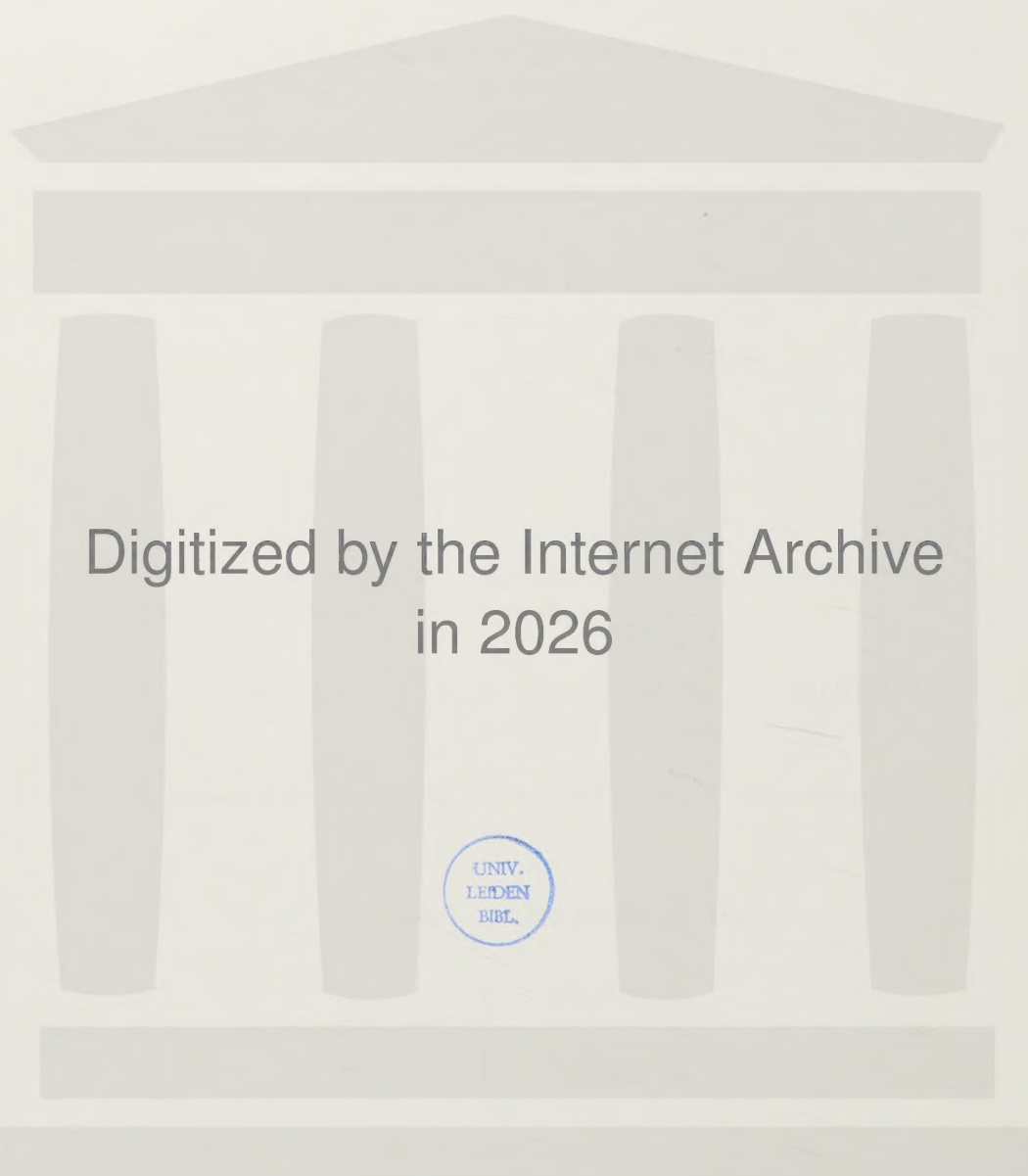
par
Paul COSTA

- 1^{re} THÈSE : Structure électronique des carbures et des nitrures
de métaux de transition cubiques faces centrées de
type NaCl.
- 2^e THÈSE : Influence de la structure électronique sur les
propriétés plastiques.

Soutenues le 9 janvier 1968 devant la Commission d'examen.

MM. R. CASTAING Président.

J. FRIEDEL	}	Examineurs.
H. CURIEN		



Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41554033_0030

L'essentiel de ce travail a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, à la Section de Métallurgie du Plutonium. Je tiens à remercier Messieurs GRISON, BLIN, et SEBILLEAU de m'avoir permis de l'accomplir et de m'avoir aidé par leurs encouragements et par l'intérêt qu'ils lui ont porté. Qu'il me soit aussi permis de remercier M. QUERE de sa très délicate amitié.

L'idée de ce travail revient à M. le Professeur J. FRIEDEL. Je lui suis également redevable de la bienveillante patience avec laquelle il m'a écouté au cours de six longues années et des nombreux conseils qu'il m'a donnés, et lui en suis profondément reconnaissant.

Je tiens à remercier M. le Professeur R. CASTAING, Directeur Général de l'ONERA, qui a bien voulu accepter de présider ce jury et qui m'a permis d'achever mes expériences et ma rédaction alors que j'étais déjà membre de l'Office.

Je désire également exprimer ma gratitude à M. le Professeur H. CURIEN qui m'a fait l'honneur de participer au jury de cette thèse.

Je voudrais enfin, à cette occasion, dire à tous mes anciens collègues du CEA, ingénieurs comme Messieurs LALLEMENT et de NOVION, ou agents techniques comme Messieurs FRANCOIS, QUILLICO, PUECHBROUSSOU, VENDITTI, qui ont participé d'une manière ou d'une autre à ce travail, quel bon souvenir je conserve des années passées ensemble et combien je leur suis redevable des résultats obtenus.

INTRODUCTION

Les carbures et les nitrures de métaux de transition cubiques faces-centrées de type NaCl, ont des propriétés physiques caractéristiques qui les distinguent des autres composés solides provenant de la combinaison d'un métal et d'un métalloïde et qui les apparentent aux métaux dont ils dérivent : résistivité forte et de type "métallique", paramagnétisme souvent élevé, apparition fréquente de propriétés supraconductrices aux basses températures. Toutes ces propriétés sont d'ailleurs partagées par de nombreux autres composés interstitiels de transition de structure cristallographique différente.

Dans le travail qui suit, nous nous sommes proposés de confirmer et de compléter les données physiques déjà existantes qui peuvent être confrontées avec un modèle de bandes (chaleur spécifique électronique, susceptibilité magnétique, résistivité et pouvoir thermoélectrique).

Nous avons en outre présenté un calcul en liaisons fortes de la structure de bandes de ces composés qui souligne la parenté qui existe entre ces corps et les métaux de transition et nous l'avons comparée aux modèles antérieurs et postérieurs [51-54].

La discussion finale des résultats expérimentaux ne permet pas de choisir d'une manière bien ferme entre les différents modèles : le nôtre, et celui de Bilz (53) plus proche de ceux que l'on utilise pour les composés chimiques définis et que l'on transpose aisément en termes de liaisons par paires d'électrons localisés (solides covalents) ou en termes de couches atomiques complètes (solides ioniques). Il semble bien que la réalité physique choisisse un moyen terme et fasse des emprunts à chacun des deux modèles.

CHAPITRE I

REVUE DES PROPRIETES PHYSIQUES DES CARBURES ET DES NITRURES CUBIQUES FACES CENTREES DE METAUX DE TRANSITION

1) Structure cristallographique.

Les lois qui régissent l'apparition de la structure cubique faces centrées de type NaCl pour les carbures et les nitrures de métaux de transition ont pour l'essentiel un caractère géométrique.

Ce résultat semble s'appliquer plus généralement à l'ensemble des composés solides qui dérivent de la combinaison d'un métal de transition et d'un élément non métallique du début de la classification périodique (H, B, C, N) :

- 1°) Si le rapport du rayon du métalloïde (tel qu'il apparaît dans ses composés covalents) au rayon du métal (rayon de Goldschmidt ramené à un nombre de liaison de 12) est supérieur à 0,59, les structures qui apparaissent sont des structures souvent compliquées qui tendent à réduire le volume par atome de métal.
- 2°) Si au contraire ce rapport est inférieur à 0,59, on observe des structures simples (cubiques faces centrées, cubiques centrées ou hexagonales) ou parfois d'autres structures plus complexes qui en dérivent par de faibles distorsions cristallographiques. Les atomes de transition présentent la même disposition que dans les phases métalliques homologues ; les atomes de métalloïde viennent se placer en position interstitielle. Selon leur taille, ils occupent, dans le réseau c.f.c., les sites octaédriques ou les sites tétraédriques.

.../...

Tableaux 1 et 1bis

	40	50	60	At % C	40	50	60	At % N
Sc	CFC						CFC	
Y et Sm à Lu	CFC						CFC	
Ti, Zr, Hf		CFC					CFC	
V	HC	CFC		HC			CFC	
Ni	HC	CFC		AHC			γ δ ε CFC	
Ta	HC	CFC		HC			CFC	
Cr				HC			CFC	
TR		CFC					CFC	
U			CFC				CFC	
Pu							CFC	

$\uparrow \uparrow$ $M_{23}M_{12}C$ $\uparrow$ $M_{12}C_2$ $\uparrow$ $M_{23}C_3$ $\uparrow$ MC $\uparrow$ $M_{23}C_3$ $\uparrow$ HC_2 $\uparrow$ $M_{23}N$ $\uparrow$ HN $\uparrow$ $M_{23}N_3$

C'est ainsi que pour un rapport compris entre 0,41 et 0,22 on voit apparaître la structure CaF_2 commune à de nombreux hydrures (intersitiels en position tétraédrique). Pour un rapport compris entre 0,59 et 0,41, c'est la structure NaCl qui prédomine (interstitiels en position octaédrique). Cette dernière condition est vérifiée pour les carbures et les nitrures des métaux des groupes IIIa, IVa et Va, parfois pour ceux du groupe VIa - .Ce sont ceux que nous étudierons ici. Leur domaine d'existence est rappelé dans le tableau 1.

Ces remarques montrent que le réseau du métal ne peut être que modérément distendu pour accommoder les métalloïdes en insertion. En outre, pour les composés les plus typiques de la famille (TiC , ZrC , NbC et TaC), la densité de la structure exprimée en nombre d'atomes métalliques par unité de volume est la même à quelques pour cent près que pour les métaux correspondants.

Il est donc naturel de penser que la liaison métal-métal doit conserver toute son importance dans les structures que nous décrivons.

2) Propriétés thermodynamiques.

On observe, pour l'ensemble des carbures et des nitrures étudiés une température de fusion très élevée, ainsi qu'une forte énergie libre de formation.

Dans le cas des carbures, ces grandeurs présentent en outre dans chaque série un maximum pour un nombre n_v d'électrons de valence par atome de métal compris entre 8 et 9. (On notera à ce sujet l'existence d'un maximum de la température de fusion des alliages homogènes $(\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{C}$ pour la composition $x = 0,8$ (5)).

Dans le cas des nitrures, le maximum est déplacé vers la gauche du tableau périodique et se situe au voisinage de la quatrième colonne ($n_v = 9$). En outre, les valeurs sont dans l'ensemble plus faibles que pour les carbures.

.../...

Notons à ce propos que les comparaisons entre deux carbures ou deux nitrures sont beaucoup plus significatives que les comparaisons entre les corps des deux familles, car l'énergie du système doit aussi dépendre du degré d'ionisation du métalloïde, grandeur qui risque d'être fort différente pour le carbone et pour l'azote.

Remarquons enfin avant de quitter ce sujet, que pour NbC, corps situé au voisinage du minimum annoncé, l'énergie de réseau ne semble pas varier beaucoup lorsque la composition s'écarte de la stoechiométrie (7). Ce résultat, associé à l'existence même de composés très éloignés de la stoechiométrie, montre qu'il nous faudra éliminer pour l'étude de la liaison les modèles Heitler et London (liaisons localisées entre le métal et l'interstitiel), au profit de modèles de bandes.

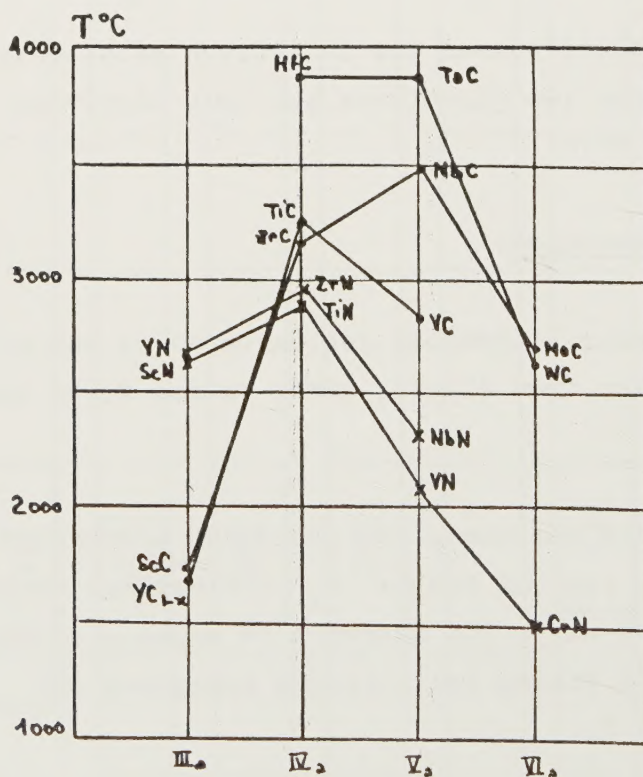


Figure 1- Températures de fusion.

.../...

Tableau 2 (réf. 1,2,3,6)

Energies de formation et températures de fusion.

	ΔF_{298} (kcal/mole)	ΔH_{298} (kcal/mole)	T fusion 0°C		ΔF_{298} (kcal/mole)	ΔH_{298} (kcal/mole)	T fusion 0°C
ScC		-	1750	ScN		-71	2650
YC _{1-x}		-	1700	YN		-71,5	2670
				LaN		-72	
TiC	-57,3	-56,6	3250	TiN	-73,5	-80,3	2930
ZrC		-44,1	3175	ZrN	-75,3	-82,2	2930
HfC		-81 (?)	3890	HfN	-72	-78,3	2700
VC		-28	2830	VN	-34,5	-40,8	2050
NbC		-33,7	3500	NbN	-53	-59	2350
TaC		-38,5	3880	TaN			
				CrN	-20*	-28,3	1500
				TiC _{0,5} N _{0,5}			3280

.../...

* valeur calculée en admettant une entropie de formation du même ordre que celle que l'on observe pour les autres composés (environ -20 cal par mole et par degré(2)).

Tableau 3

	γ (mJ / OK ^{1/2} mole)	REF.
TiC	0,51	8
(Ti 0,83 Ta 0,17) C	1,2	8
TaC	3,2	8
VC 0,84	3,0	13
TiC 0,65	0,76	8
Ho ₂ C	5	10
LaN	3,5	9
ThC	0,9	11
UC	20,0	12

3) Propriétés liées à la structure électronique.

Elles ont été explorées de façon très incomplète, malgré le grand nombre de déterminations physiques que l'on doit à l'équipe russe de G.V. Samsonov.

3.1 - Chaleur spécifique électronique.

On dispose à l'heure actuelle d'un petit nombre de mesures de la chaleur spécifique électronique des composés que nous étudions ici (Tableau 3).

Ces déterminations portent sur une série de carbures mixtes TiC-TaC, ainsi que sur un carbure de titane sous-stoechiométrique (8), sur des composés de terres rares (9, 10) et enfin sur deux composés d'actinides UC et ThC (11, 12). Les valeurs trouvées sont élevées,

.../...

Figure 2

Susceptibilité magnétique de TiC, ZrC, HfC,
VC, NbC, TaC et ZrN

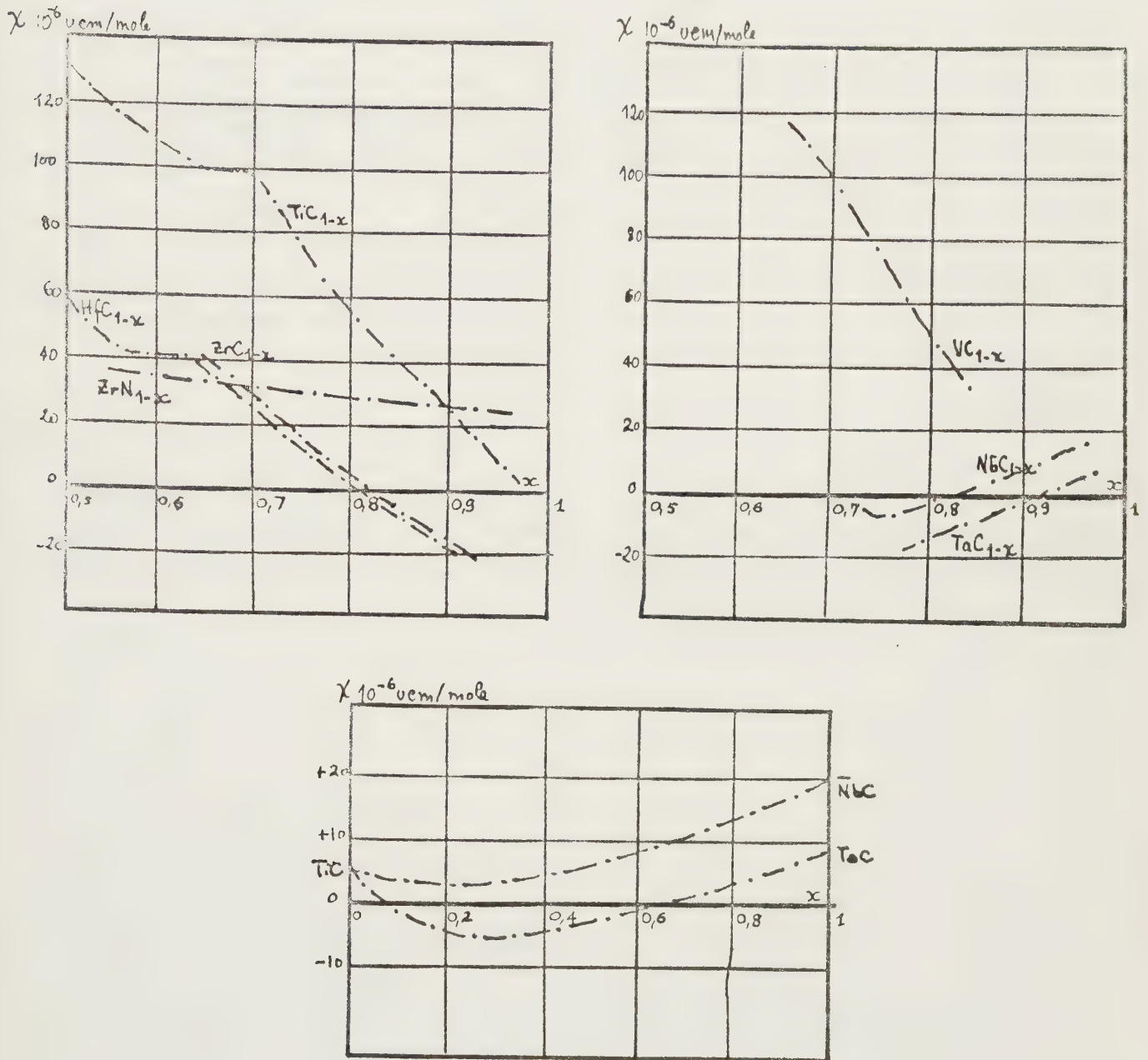


Figure 3

Susceptibilité magnétique des carbures mixtes
(Ti,Ta)C et (Ti, Nb)C.

sauf peut-être pour TiC (pour lequel la chaleur spécifique est du même ordre que celle du cuivre). Notons la valeur énorme trouvée pour UC qui semble indiquer la présence au niveau de Fermi d'une bande d-f ou f très étroite et de très forte densité.

3.2 - Susceptibilité magnétique.

Dans une série de mesures récentes Bittner et Goretzki [14, 15] ont déterminé la susceptibilité magnétique à la température ambiante de l'ensemble des carbures des métaux des groupes IV et V, et celle de ZrN dans tout le domaine d'homogénéité de ces composés. Ils ont également mesuré la susceptibilité de TaN et NbN. Les valeurs correspondantes ont été reportées dans les figures 2 et 3, ainsi que celles qui correspondent à une série de mesures sur les composés TiC-NbC et TiC-TaC.

Tableau 4

	n_v	$n(E_F)\gamma$	$n(E_F)\chi$		n_v	$n(E_F)\gamma$	$n(E_F)\chi$
TiC	8	0,23	0,44	TiN	9	-	-
TiC 0,5	6	0,32	4,0	-	-	-	-
VC	9	1,3	1,5	-	-	-	-
				LaN	1,78	1,7	-
ZrC	8	-	0	ZrN	9	-	1,3
NbC	9	-	1,2	NbN	10	-	1,6
HfC	8	-	0,1	-	-	-	-
TaC	9	1,44	1,3	TaN	10	-	1,7
Ti _{0,8} Ta _{0,2} C	8,2	0,5	0,31				

Valeurs de $n(E_F)$ en états par eV pour l'ensemble des états de Spin.

$n(E_F)\gamma$: déduites des chaleurs spécifiques ;

$n(E_F)\chi$: déduites des susceptibilités magnétiques. (correction faite du diamagnétisme des couches ioniques) ;

n_v : nombre d'électrons de valence.

.../...

On doit pouvoir extraire un ordre de grandeur de la densité d'états au niveau de Fermi, de la valeur du paramagnétisme de Pauli, tout au moins lorsque celui-ci est élevé.

Nous avons regroupé dans le tableau 4 les valeurs de la densité d'états déduites de la chaleur spécifique d'une part et de la susceptibilité magnétique d'autre part. Pour cette dernière grandeur, la valeur de la densité d'états a été calculée à partir de la relation :

$$\chi = \mu_B^2 n(E_F) \quad (1)$$

correction faite du diamagnétisme des couches ioniques.

Les valeurs ainsi trouvées sont de toutes façons approchées car :

- 1°) nous n'avons pas tenu compte du diamagnétisme des électrons de valence ;
- 2°) le terme de Pauli est en fait supérieur à la valeur $\mu_B^2 n(E_F)$ obtenue pour des électrons indépendants (facteur de renforcement d'échange de Stoner [16] ;
- 3°) il existe enfin un terme orbital (Van Vleck) qui est sans doute important pour les premiers éléments de transition, et sur lequel nous reviendrons plus loin [17].

Ces valeurs montrent un minimum de $n(E_F)$ vers 8 à 8,5 électrons de valence par atome de métal. En outre, aussi bien pour les chaleurs spécifiques que pour les susceptibilités, lorsque l'on s'écarte de ce minimum, les valeurs observées sont élevées ; l'effet est bien net pour $n_V > 8,5$; les valeurs manquent au contraire pour $n_V < 8$; notons toutefois le fort paramagnétisme de $\text{TiC}_{0,5}$ *. Seuls les carbures de vanadium ne semblent pas s'accorder avec la description précédente ; ils ont d'ailleurs un comportement différent de celui des carbures de niobium et de tantale.

.../...

* Remarquons d'ailleurs que cette valeur est largement supérieure à l'interpolation linéaire entre la valeur de χ pour le titane et celle que l'on observe pour le carbure stoechiométrique.

Nous devons aussi souligner les écarts qui apparaissent entre les mesures des deux types ; pour $\text{TiC}_{0,65}$ par exemple on trouve un rapport de 12 entre les valeurs déduites de la relation (1) et celles que l'on tire des mesures de chaleur spécifique. Au contraire pour TaC les mesures de susceptibilité magnétique donnent des valeurs plus faibles. Pour comprendre cet écart il est raisonnable de penser qu'il faille, pour de nombreux composés, inclure dans l'expression du paramagnétisme un terme orbital assez important.

3.3 - Résistivité.

Les valeurs tirées de la littérature sont, on le sait, très dispersées, (de $55 \mu\Omega\text{cm}$ à $220 \mu\Omega\text{cm}$ par exemple pour TiC) (18-19-20-21). Ces écarts ne sont certainement pas dus à des erreurs de mesure. Ils sont plutôt à relier à la nature des matériaux utilisés. Il est certain que la stoechiométrie des composés doit influencer considérablement sur la résistivité, mais il nous paraît douteux que des variations aussi importantes soient uniquement dues à un phénomène de cette nature.

Le taux d'oxygène, la densité des matériaux frittés doivent aussi influencer sur le résultat.

Un certain nombre de valeurs ont été regroupées dans le tableau 5. Elles sont, dans l'ensemble, voisines de celles que l'on observe pour le métal, parfois un peu plus fortes. Il s'agit de valeurs élevées, dans l'ensemble plus élevées pour les carbures que pour les nitrures.

Il est évidemment difficile de donner une signification physique correcte à ces mesures si on ne connaît pas le coefficient de résistivité $\frac{d\rho}{dT}$, car la résistivité résiduelle de ces composés doit surtout dépendre de l'écart à la stoechiométrie et des autres facteurs liés aux impuretés. Ces réserves une fois faites, notons cependant que Dempsey a remarqué l'existence d'un minimum de ρ qui coïncide avec le maximum que nous avons relevé plus haut pour l'énergie de liaison et la température de fusion, et

.../...

Tableau 5
Résistivité à la température
ambiante

	$\rho (\mu\Omega \text{cm})$	réf.		$\rho (\mu\Omega \text{cm})$	réf.
TiC	52,5 68	18 21	TiN	26	23
ZrC	50,0 42	18 21	ZrN	28	23
HfC	45 37	22 21	HfN	33	23
VC	65 60	22 21	VN	85	23
NbC	51,1 35	18 21	NbN	78	23
TaC	42,1 25	18 21	TaN	128	23
			CrN	640(?)	27
TiC _{0,82}	103	22	TiN _{0,81}	41	22
TiC _{0,66}	148	22	TiN _{0,66}	55	22
TiC _{0,54}	182	22	TiN _{0,54}	62	22
	$\frac{d\rho}{dT} (10^{-2} \mu\Omega \text{cm}/^{\circ}\text{C})$				
TaC	12 3,5	26			
TaC _{0,7}	12 1	26			

cela aussi bien pour les carbures que pour les nitrures.

Le tableau 5 comporte quelques valeurs relatives à des carbures et des nitrures sous-stoechiométriques (22-23). Il est évidemment dangereux de comparer les résistivités de composés purs et les résistivités de composés sous-stoechiométriques qui doivent avoir une résistivité résiduelle beaucoup plus élevée. On remarquera toutefois le coefficient de résistivité très faible de $TaC_{0,7}$ (26), la croissance beaucoup plus lente pour TiN que pour TiC de la résistivité à l'ambiante lorsque l'on augmente le nombre de sites intersitiels vacants, résultats qui concordent tous assez bien avec les remarques de Dempsey.

Notons également les valeurs très fortes observées pour CrN (27), qui sont à lier à l'existence d'une transition antiferromagnétique à 273° K. (28).

Signalons enfin que Samsonov a observé, pour certains nitrures qui s'écartaient fortement de la stoechiométrie, une décroissance de la résistivité à haute température.

3.4 - Pouvoir thermoélectrique.

Les valeurs indiquées par l'école Russe sont résumées dans le tableau 6.

Les valeurs sont négatives ; elles croissent lorsque l'on passe d'un composé d'un métal du groupe IV à son homologue du groupe V de la même série de transition, ou lorsque l'on passe d'un carbure au nitrure du même métal.

3.5 - Effet Hall.

A l'opposé des métaux de transition correspondants, les carbures et les nitrures ont un coefficient d'effet Hall négatif. Les valeurs don-
.../...

Tableau 6 - Pouvoir thermoélectrique et coefficient de Hall.

	S ($\mu V/^{\circ}K$)	réf.	R ($10^4 cm^3/eilomb$)	réf.		S ($\mu V/^{\circ}K$)	R ($10^4 cm^3/eilomb$)	réf.
TiC	-11,2 -10,8	18 30	- 6,7 - 7,0 -14	18 29 31	TiN	- 7,8	- 0,7	23
ZrC	-11,3	18	- 9,4	18	ZrN	- 4,8	- 1,3	23
HfC	-12,5	22	-12,4	22	HfN	- 3,0	- 4,2	23
VC	- 4,1	30	- 0,5	22	VN	- 4,6	- 4,5	23
NbC	- 4,0	18	- 1,3	18	NbN	- 1,6	- 0,5	23
TaC	- 5,0	18	- 1,1	18	TaN	- 1,6	- 3,6	23
					CrN	-92	-264	27

Tableau 7 - Température de transition supraconductrice.

	Tc	réf.		Tc	réf.
ScC	?		ScN	normal	34
-	-		YN	?	
-	-		LaN	1,35	12
TiC	1,1	20	TiN	5,6	33
ZrC	1	20	ZrN	10,7	34
HfC	1	20	HfN	6,2	34
VC	normal	34	VN	8,2	33
NbC	11,1	32	NbN	15,8	34
TaC	9,7	32	TaN	*	34
MoC**	13	34			
ThC	9	35	ThN	?	

* Phase non cubique

** phase cubique trempée.

nées par Samsonov sont récapitulées dans le tableau 6.

3.6 - Supraconductivité.

Plusieurs des carbures et des nitrures deviennent supraconducteurs à des températures relativement élevées.

Le tableau 7 donne la température critique des principaux composés de la famille.

Cette température varie très rapidement avec le taux en carbone, suivant une loi à peu près linéaire. Pour TaC et NbC, elle s'annule pour un taux de carbone correspondant à la formule $MC_{0,8}$ environ [32] ; c'est peut-être la raison pour laquelle le carbure de vanadium, très fortement sous-stoechiométrique, n'est pas supraconducteur.

A cette réserve près, on remarquera que les corps qui ont une température de supraconduction élevée sont ceux pour lesquels la densité d'états au niveau de Fermi, déduite des mesures de chaleur spécifique ou de susceptibilité magnétique, est forte. Ce résultat paraît normal si l'on se souvient que la théorie B.C.S. donne pour la température critique T_c une expression de la forme :

$$T_c = \alpha \theta_D \exp \left[\frac{1}{-N(E_F) V} \right]$$

où α est une constante, θ_D la température de Debye du composé, V une énergie qui ne doit guère varier beaucoup au sein d'une même famille de composés.

On remarquera en particulier dans le tableau 7 les fortes valeurs observées pour les carbures et surtout les nitrures du groupe Va, et les différences qui apparaissent entre TiC et TiN, le nitrure ayant une température de supraconduction bien supérieure à celle du carbure, bien que sa température de Debye soit plus faible [36].

Pour compléter les résultats précédents, il nous a paru intéressant de faire un certain nombre de déterminations supplémentaires :

- a) Mesure de la chaleur spécifique électronique pour quelques composés ayant un nombre d'électrons de valence soit inférieur à 8, soit égal ou supérieur à 9 : carbures des métaux du groupe III, nitrures des métaux des groupes IV et V.

Vérification de la valeur de χ^0 pour un carbure de titane fortement sous stoechiométrique (voir p. 12).

- b) Mesure en fonction de la température de la susceptibilité magnétique des composés de la famille. Cette mesure est destinée à déceler l'existence éventuelle de phénomènes d'ordre magnétique, toujours possibles pour des composés de la première série de transition et de nous assurer dans le cas contraire que les résultats observés ne sont imputables qu'à un paramagnétisme de Pauli (ou, éventuellement, de Van Vleck).
- c) Mesure, en fonction de la température, de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique de ces composés, la seule mesure à l'ambiante ne permettant pas de faire le partage entre le terme de phonons et le terme d'impuretés qui doit dépendre surtout de la concentration en lacunes ou en impuretés interstitielles.

Nous avons d'autre part essayé d'interpréter les résultats expérimentaux par un modèle inspiré de celui de Mott pour les métaux de transition ; nous présenterons au chapitre VI un calcul de bandes dans l'approximation des liaisons fortes, qui est destiné à nous donner une idée de la validité d'un tel modèle.

Ces mesures sont décrites dans les chapitres III et IV. Nous avons donné au préalable dans le chapitre II quelques indications sur les techniques d'élaboration des échantillons que nous avons étudiés.

.../...

CHAPITRE II

LA PREPARATION DES ECHANTILLONS

Parmi les diverses techniques de fabrication qui ont été utilisées pour les carbures et les nitrures de métaux de transition, (37) (38) (39), nous avons préféré la métallurgie des poudres. Indépendamment des questions de convenance - existence à Fontenay-aux-Roses, d'un laboratoire ayant une habitude prolongée de cette méthode - il nous a semblé que c'était la seule technique qui nous permettait de contrôler la composition de nos échantillons, et qui nous permettait aussi d'obtenir des produits homogènes. Nous avons en particulier renoncé à fabriquer nos produits par fusion car :

- 1°) Souvent les produits sont instables et se décomposent en phase liquide ; c'est le cas du carbure de tantale par exemple.
- 2°) Pour les dérivés de métaux très volatils (titane par exemple), les vaporisations de métal sont très importantes, et il est très difficile d'obtenir un composé de teneur connue.

La situation est encore aggravée dans le cas des nitrures. Pour des raisons d'entropie évidentes, ceux-ci sont beaucoup plus instables que les carbures, et perdent de l'azote à des températures souvent modérées.

Rappelons donc les grandes lignes des méthodes que nous avons utilisées. Elles ne diffèrent de celles qui ont été mises au point par Pascard et Anselin pour les carbures et nitrures d'actinides (40) (41) que sur certains points de détail qui sont précisés plus loin (broyeurs, fours de frittage, fours de nitruration).

.../...

1) Les carbures :

- Les produits de départ.

a) Les métaux que nous avons utilisés sont des métaux purs Johnson-Mathey, dont la concentration initiale en impuretés n'excède pas 0,1 % atomique. Nous donnons en annexe les compositions des divers produits que nous avons employés. Pour les métaux très oxydables, nous avons de préférence choisi des produits de départ à l'état massif (éponge ou fils pour le titane et le zirconium, lingots pour l'yttrium et le lanthane). Ces produits ont ensuite été hydrurés de façon à pouvoir les réduire en poudre. Les hydrures sont des intermédiaires commodes, car leur stabilité est très réduite, et il est facile de les décomposer sous vide à des températures relativement basses (quelques centaines de degrés sous vide).

L'opération d'hydruration doit évidemment être accomplie avec grand soin si l'on veut éviter de polluer les échantillons en oxygène ou en azote. Nous utilisons pour nos hydrurations un gaz purifié, présentant moins de 50 ppm d'impuretés. Les opérations sont faites dans un four analogue à celui qui est décrit par Anselin dans sa méthode de préparation des carbures de plutonium (40).

La poudre de carbone provenait d'électrodes en graphite de pureté nucléaire. Elle avait été préalablement dégazée sous vide à des températures de l'ordre de 1500°C.

Les opérations sont le plus souvent faites en boîte à gants sous argon. Cette sujétion peut paraître un luxe dans la plupart des cas ; elle était indispensable pour l'yttrium, le scandium et les lanthanides, l'équipement que nous avons réalisé ayant servi également à la préparation de carbures de terres rares, étudiés par ailleurs dans notre laboratoire (10).

.../...

Toutes ces précautions nous permettent de penser que les produits ainsi préparés présentent un taux d'impuretés interstitielles (oxygène, azote) particulièrement faible si on les compare à d'autres produits préparés par des techniques analogues.

b) Les opérations de broyage et de mélange des poudres sont faites en outre dans des containers en carbure de tungstène, afin de ne pas charger les produits en impuretés capables de perturber les mesures de susceptibilité magnétique. Nous avons utilisé pendant longtemps des broyeurs courants en acier traité. Les produits ainsi fabriqués présentaient, à en juger d'après les courbes de susceptibilité, un taux important d'impuretés dissoutes qui ne pouvaient avoir été introduites qu'au cours du broyage.

- La carburation et le frittage.

Les produits de départ, une fois mélangés, sont comprimés à l'aide d'une presse de 40 tonnes, sous forme de cylindres qui sont ensuite traités vers 1500°C de façon à assurer la réaction de carburation. Au cours de cette opération, réalisée sous un vide de 10^{-5} mm de Hg (3.10^{-6} mm de Hg à froid), les hydrures se décomposent. Le produit de la carburation est en général, à la fin de ce premier stade, inhomogène, comme en témoigne la largeur des raies de rayons X. Il est nécessaire de lui faire subir une série de broyages et de traitements successifs, (deux en général).

Au cours de ces traitements, la composition des produits de départ peut être modifiée :

- a) Par le cracking du naphthalène que nous avons souvent dû ajouter, en petites quantités de façon à lubrifier les opérations de pressage. Il est donc nécessaire de procéder à un long dégazage à basse température (200°C), et même à froid lorsque l'on désire une plus grande précision sur la concentration en carbone (produits stoechiométriques par exemple).
- b) Par l'adjonction de petites quantités de métal provenant des broyeurs. Nous avons déjà signalé ce point. Indiquons encore que même avec des

.../...

broyeurs en carbure, on observe une pollution des échantillons, bien entendu beaucoup plus réduite. Cette pollution peut être décelée si l'on mesure la susceptibilité magnétique des poudres de carbure après broyage : ces poudres contiennent des impuretés ferromagnétiques (très probablement du cobalt, le cobalt étant utilisé comme liant pour le frittage du carbure de tungstène). Les quantités ainsi ajoutées sont toutefois très réduites, et se dissolvent dans le réseau du carbure fabriqué au cours d'un traitement à température élevée (1700°C). La susceptibilité des produits préparés en utilisant des broyeurs en carbure de tungstène ne présente en outre aucun terme de Curie-Weiss décelable.

c) Par réaction avec les gaz absorbés.

Malgré les précautions que nous avons prises, il doit subsister dans les poudres de métal et de carbone une certaine quantité d'oxygène et d'azote, quantité difficile à estimer.

Les divers traitements d'homogénéisation et de frittage ont été faits dans un four Spemby à résistances de tungstène, capable de monter à 2300°C. Il faut, au cours de ces traitements éviter d'atteindre une température trop élevée, car des volatilisations sont à craindre, en particulier pour les métaux de la première série de transition (scandium, titane, vanadium) et pour l'yttrium. Ces volatilisations sont d'autant plus marquées que le produit de départ est pauvre en carbone : il ne faut pas dépasser 1700°C pour $TiC_{0,5}$, mais on peut atteindre 2200°C pour TiC stoechiométrique.

- Produits obtenus.

Les produits obtenus par frittage sans charge présentent des densités correctes pour la plupart des produits préparés. Les résultats sont en particulier bons pour les carbures de la première série de transition, et pour le carbure d'yttrium, composés dont les températures de fusion ne dépassent pas 3200°C. Par contre, il nous a été impossible d'obtenir des frittés corrects pour les carbures de

.../...

zirconium, de niobium et de tantale en l'absence d'un liant (1 % nickel en poids) capable de produire une phase liquide et d'accélérer les phénomènes de diffusion. Pour ces derniers composés, nous avons seulement cherché à fritter les échantillons qui étaient destinés aux mesures de résistivité et de pouvoir thermoélectrique. On pense d'ailleurs généralement que ce métal, assez volatil, doit disparaître au cours des traitements que nous avons effectués ($> 2000^{\circ}\text{C}$) cf, Pascard.

Nous donnons dans le tableau 8 les valeurs des paramètres des différents produits obtenus. Ces valeurs se comparent bien à celles qu'ont trouvé d'autres chercheurs, Bittner et Goretzki et Rossignol (75) en particulier.

Tableau 8
Paramètres (en Å) des produits obtenus.

ScC	$4,560 \pm 0,01$		
TiC	4,3315	TiN	4.242
TiC _{0,9}	4,329	TiN _{0,87}	4.2335
TiC _{0,75}	4,324	TiN _{0,75}	4.229
TiC _{0,65}	4,315	TiN _{0,62}	-
TiC _{0,55}	4,306		
VC _{0,89}	4,167	VN	4,1367 (χ)
VC _{0,8}	4,145		4,136 (γ)
VC _{0,7}	4,136		
VC _{0,66}	4,129		
YC _{0,3}	$5,067 \pm 0,005$		
YC _{0,37}	$5,06 \pm 0,01$		
YC _{0,5}	$5,06 \pm 0,01$		
ZrC	4.700		
NbC	4.468	NbN	
TaC	4.453	TaN	$\delta + \epsilon$ (hexag.)

Certains résultats appellent toutefois des remarques :

a) Carbure de scandium.

Les échantillons fabriqués correspondaient à la composition nominale ScC. L'examen aux rayons X a montré l'existence d'une seconde phase (20 % environ), ce qui confirme le résultat annoncé par Samsonov (42) (écart à la stoechiométrie important pour le carbure cfc).

b) Carbure d'yttrium.

Il ne faut pas s'étonner de constater que le paramètre du carbure d'yttrium décroît à concentration croissante de carbone. On se souvient en effet que le carbone a un rayon inférieur à la taille du site interstitiel pour les composés des métaux du groupe III. Ce résultat est d'ailleurs en accord avec les travaux de Lallement sur les carbures de terres rares (10), ainsi que l'apparition de phénomènes d'ordre au voisinage de la concentration $YC_{0,5}$.

c) Carbure de titane.

Pour des températures de recuit de l'ordre de 2300°C, nous avons retrouvé pour les divers TiC un paramètre de 4,3315 Å, légèrement supérieur à celui que donne Bittner pour TiC stoechiométrique, et qui est celui que nous avons obtenu pour des traitements à des températures plus faibles pour lesquelles aucune vaporisation notable n'est à craindre. Cette différence est peut être due à la présence d'oxygène dans les carbures, qui en présence d'un excès de carbone s'élimine à haute température pour donner de l'oxyde de carbone, et un carbure dont le paramètre doit être supérieur à celui de l'oxycarbure.

Si l'on tient compte de la différence de paramètre entre TiC et TiO, et si l'on admet une loi de Végard pour les oxycarbures, cette hypothèse conduirait à penser que l'on a environ 2 % de sites intersti-

.../...

trois occupés par des oxygènes pour les composés préparés à basse température. Ce chiffre doit nous donner une idée raisonnable du taux d'oxygène contenu dans nos produits.

d) Carbure de vanadium.

- d1) Les diagrammes Debye-Scherrer sur le carbure de vanadium ont montré l'existence d'une phase supplémentaire au voisinage de la composition $VC_{0,66}$ (§), conjointement redonnée par d'autres auteurs (43).

C'est une phase de basse température, qui se développe principalement aux dépens de la phase cubique faces centrées. En effet,

- 1°) Il nous a été possible de fabriquer des carbures de vanadium CFC homogènes de concentration allant jusqu'à $VC_{0,66}$, à condition de traiter les échantillons à des températures supérieures à $1700^{\circ}C$ et de les refroidir rapidement.
- 2°) Pour des échantillons traités à des températures plus modérées ou pour des vitesses de refroidissement plus réduites, cette phase nouvelle (§) apparaît. Dans de nombreux clichés, elle coexiste simultanément avec la phase cubique et la phase hexagonale, ce qui indique que les échantillons ont évolué au cours du refroidissement et n'ont pas atteint leur état d'équilibre.

Des recuits prolongés à des températures de l'ordre de $1500^{\circ}C$ nous ont permis d'obtenir, pour un carbure de composition nominale $VC_{0,66}$, un alliage dans lequel la phase hexagonale était totalement absente et où subsistaient encore 20 % environ de phase cubique ; cela semble indiquer que la limite supérieure du domaine d'existence de la phase doit correspondre à une concentration en carbone plus faible (probablement $VC_{0,64}$).

.../...

Tableau 9
Liste des raies de la phase ζ

	θ	d (Å)		θ	d (Å)
1	17,9	2,506	16	38,7	1,232
2	18,15	2,473	17	39,85	1,202
3	19,5	2,307	18	40,6	1,184
4	19,65	2,291	19	41,72	1,157
5	21,25	2,125	20	43,05	1,128
6	22,25	2,034	21	45,12	1,087
7	24,43	1,865	22	46,3	1,065
8	25,65	1,779	23	49,0	1,021
9	28,25	1,627	24	50,5	0,998
10	29,65	1,557	25	53,7	0,956
11	31,95	1,456	26	54,75	0,943
12	32,6	1,430	27	56,12	0,928
13	34,2	1,370	28	58,15	0,907
14	37,55	1,264	29	59,30	0,896
15	37,85	1,255	30		

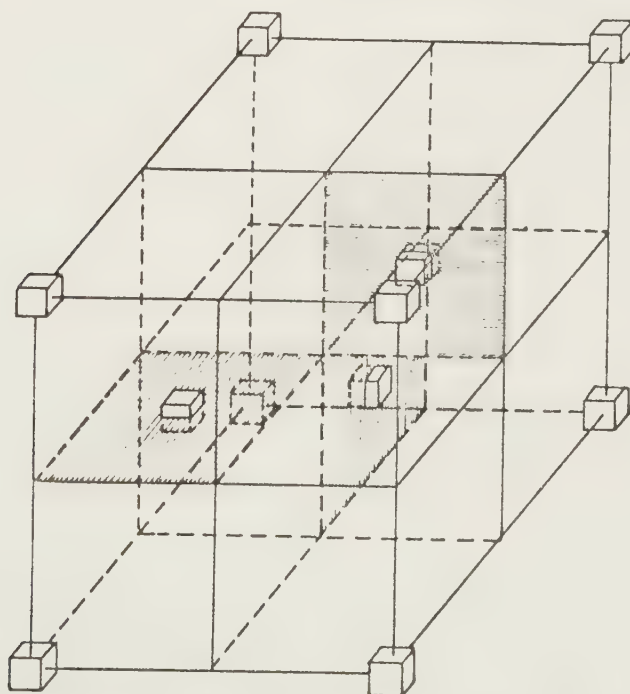


Fig:4 Position des lacunes de carbone dans la maille du carbure V_8C_7

Nous donnons dans le tableau 9 une liste des distances cristallographiques associées aux différentes raies de rayons X que nous avons observées pour cette phase, (détermination au goniomètre à compteur). Ces distances ne correspondent à aucune structure simple (cubique, quadratique, ou hexagonale). L'identification de la structure de ce composé, qui apparaît dans le diagramme vanadium-carbone entre les deux phases compactes V_2C et VC mériterait une étude ultérieure.

- d2) Pour des composés présentant une concentration nominale en carbone plus élevée que celle qui correspondrait à la formule $VC_{0,84}$ nous avons vu apparaître aux grands angles quelques raies faibles dont l'intensité ne semble pas varier avec la concentration en carbone dans l'intervalle $VC_{0,87}^{*}-VC_{1,20}^{*}$.

Le fait

- 1°) qu'aucune raie supplémentaire d'intensité notable ne soit apparue aux petits angles,
- 2°) que l'intensité des raies nouvelles ne dépende pas de la concentration en carbone, nous a conduit à penser qu'il ne s'agissait pas d'une phase supplémentaire, mais plutôt d'une surstructure qui devait conserver la symétrie cubique, puisque l'on n'observait aucun déplacement ni dédoublement des raies de la phase cubique initiale.

Guidé par ces remarques, de Novion (44) a constaté sur un diagramme effectué au goniomètre à compteur Philips, que l'ensemble des raies observées correspondrait à une maille cubique de paramètre double.

.../...

* les valeurs 0,87 et 1,2 correspondent bien entendu aux compositions globales des échantillons.

Il a en outre déterminé les groupes de symétrie possibles $[P_{4_3} 32 0^6]$ ou $[P_{4_1} 32 0^7]$ (ces deux groupes sont d'ailleurs énianthomorphes). La figure 4 donne la position des sites interstitiels lacunaires.

Notons que la structure réelle est peut-être un peu plus compliquée et dérive des précédentes par une légère distorsion non observable par les techniques utilisées : on n'a en effet jamais rencontré jusqu'ici ces structures à axes hélicoïdaux pour des composés minéraux.

2) Les nitrures.

Les nitrures de titane, de vanadium, de niobium et de tantale ont été préparés à partir des mêmes matériaux de départ que les carbures homologues. Les opérations de nitruration, qui ont été souvent alternées avec des opérations d'hydruration destinées à fracturer les particules métalliques, ont été réalisées vers 1300°C dans un four préalablement dégazé sous vide primaire vers 1000°C. Les nitrurations ont été faites à des températures variant de 1000°C (TiN) à 1300°C (VN, NbN, TaN), sous une pression d'azote de l'ordre de deux atmosphères. Les produits obtenus après une série de traitements et de broyages successifs sont homogènes et ont les paramètres indiqués dans le tableau 8. Notons que dans le cas du nitrure de tantale, pour lequel le diagramme de phases est complexe, nous n'avons jamais pu obtenir le nitrure pur, mais seulement un mélange de deux phases, la phase de composition $TaN_{0,85}$ et la phase TaN_{ξ} , hexagonale, pratiquement stoechiométrique, et ceci malgré des traitements prolongés (100 heures environ) à 1350°C. Des traces de la phase β (Ta_2N) étaient également présentes.

Les produits ainsi obtenus se présentent sous forme de poudres. Il nous a paru intéressant de chercher à fritter un petit cylindre du nitrure de vanadium, de façon à faire des mesures de résistivité et de

.../...

pouvoir thermoélectrique sur ce composé. En raison de la faible stabilité de ce produit, il a fallu le fritter vers 1500°C sous vide primaire (à cette température, la pression d'azote en équilibre avec VN est déjà notable). Même dans ces conditions, nous avons obtenu un produit assez fortement sous stoechiométrie correspondant à une composition voisine de $\text{VN}_{0,8}$.

.../...

CHAPITRE III

MESURES DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE ET DE CHALEUR SPECIFIQUE ELECTRONIQUE

1) Techniques expérimentales.

a) Susceptibilité magnétique.

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées sur une balance de translation analogue à celle qu'ont réalisée Blaise et Peuch au CEN de Grenoble (46).

Rappelons rapidement le principe de cet appareil, qui s'inspire de la balance de Foex et Forrer.

L'échantillon dont on désire mesurer la susceptibilité magnétique est suspendu dans l'entrefer d'un électro-aimant dont les pièces polaires ont été taillées de façon que la dérivée $\frac{\partial H^2}{\partial x}$ du carré du champ suivant la direction horizontale Ox perpendiculaire à l'axe des pièces polaires soit constante. L'échantillon est solidaire d'un équipement mobile dont le système de suspension a été conçu de façon à autoriser uniquement les oscillations dans le plan vertical contenant Ox.

La force $\frac{1}{2} \chi \frac{\partial H^2}{\partial x}$ exercée sur l'échantillon est équilibrée par une force de rappel qui agit sur une bobine fixée sur l'équipage mobile, et placée dans le champ d'un petit aimant permanent.

Le courant dans la bobine est ajusté de façon à ramener l'équipage mobile à sa position d'équilibre en l'absence du champ de l'électro-aimant.

Ce courant est alors proportionnel à la susceptibilité de l'é-

.../...

échantillon. Le coefficient de proportionnalité est déterminé pour chaque valeur du courant de l'électro-aimant en utilisant un corps de susceptibilité connue (sulfate de gadolinium p.e.).

La position de l'équipage mobile est repérée grâce à un système optique qui renvoie sur une cellule différentielle à photo-résistances l'image d'un repère solidaire du balancier.

On peut ainsi estimer des déplacements de quelques microns, ce qui est de toutes façons beaucoup mieux que la limite imposée par la fidélité de l'appareil (1/100 mm environ).

Seuil de détection de l'appareil.

Le seuil de détection de l'appareil varie comme l'inverse du poids de l'équipage mobile, et peut être estimé, pour l'électro-aimant dont nous disposons (2000 gauss environ de champ maximum), à 10^{-8} uem-cgs [10^{-6} uem-cgs/mole environ pour des échantillons de l'ordre du gramme].

Précision des mesures.

Deux paramètres interviennent :

- a) la valeur maximale de la force pour laquelle le système bascule autour de l'axe de suspension D (voir figure 5). A cette force correspond une susceptibilité maximale de $50 \cdot 10^{-6}$ uem-cgs environ ce qui donne une précision de 1/5000 lorsque l'appareil subit la charge maximum.
- b) En fait, la précision des mesures est essentiellement liée à la reproductibilité des conditions géométriques.

- 1°) position de la bobine de rappel dans le champ de l'aimant permanent ;

.../...

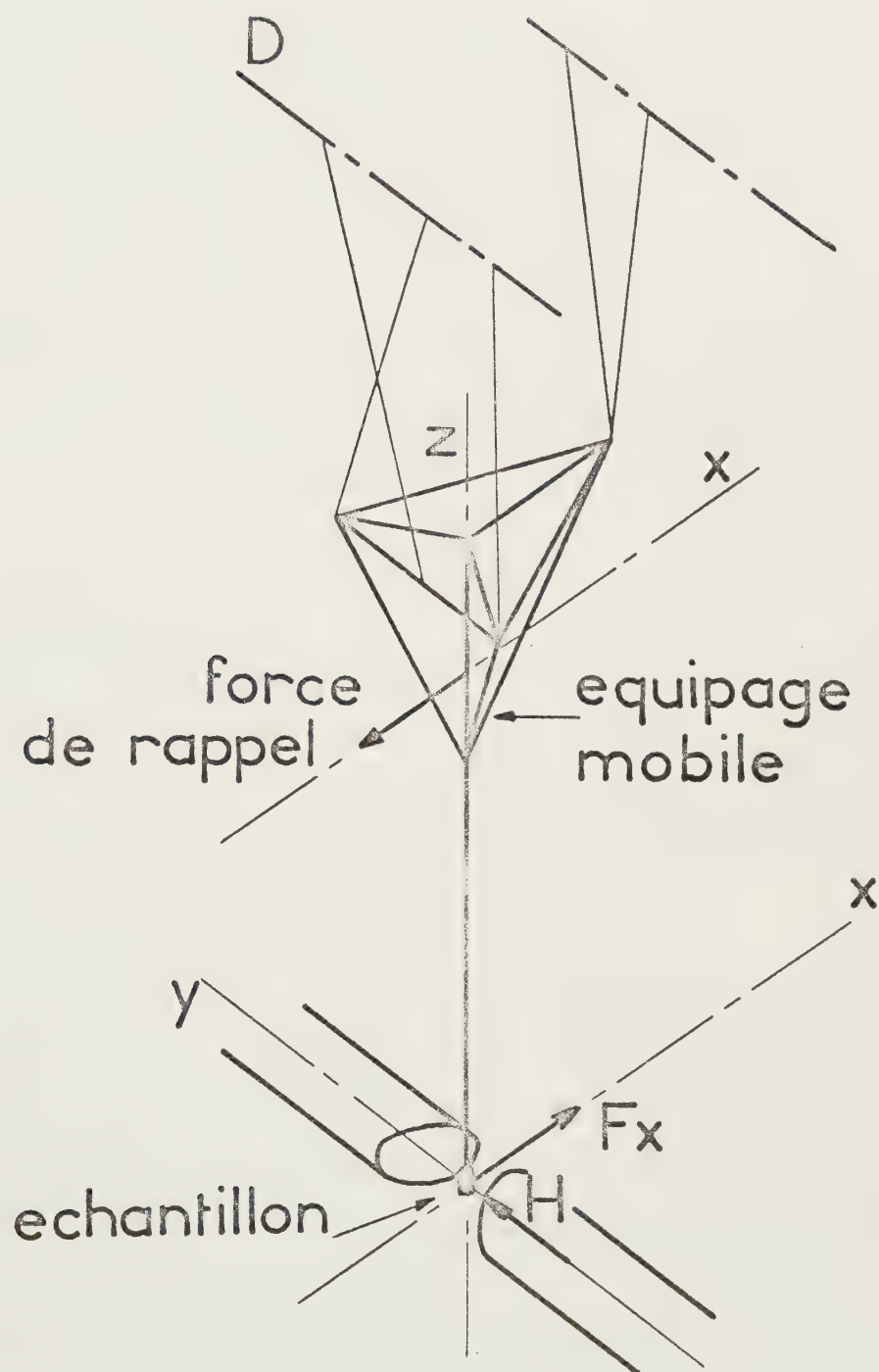


Figure 5

Schéma de la balance de translation.

2°) position de l'échantillon dans le champ de l'électro-aimant

- . dans la direction Ox $\frac{\partial \rho^2}{\partial x}$ n'est pas tout à fait constant. Il faut d'ailleurs avant chaque mesure rechercher, par déplacement de l'électro-aimant, la position pour laquelle il est maximum (force maximum). Une erreur de 5 mm suivant cette direction correspond à une erreur de 2 % environ sur la mesure.
- . suivant la direction verticale Oy, un déplacement de 5 mm correspond à une erreur de l'ordre de 1 %. Or, les containers où sont placés les échantillons ont environ 2 cm de haut.

A partir de ces indications il est possible d'estimer la précision des mesures à 2 % environ. On doit en outre pouvoir déceler des variations en cours d'expérience de l'ordre de 0,5 % à 1 %. Ce sont les valeurs que nous avons trouvées au cours des manipulations d'étalonnage sur des échantillons de référence (sulfate de gadolinium p.e.).

L'ensemble précédemment décrit est conçu de façon à pouvoir faire des mesures depuis la température ambiante jusqu'à 4,2 °K. La température de l'échantillon est donnée par un thermocouple argent normal/alliage pr-cobalt dont la soudure est placée dans le container qui contient l'échantillon. Un second thermocouple identique au précédent commande une régulation en température du container ; ce dernier est en effet entouré d'un écran de laiton muni d'une résistance chauffante dont la puissance est asservie aux indications du thermocouple par l'intermédiaire d'un régulateur CAT.

Nous estimons les erreurs de température à 2°K environ. Il s'agit surtout de gradients au sein du container.

.../...

c) Chaleur spécifique électronique.

Nous avons utilisé un calorimètre adiabatique du type de Nernst (47) réalisé et mis au point par R. Conte (48). Cet appareil avait déjà servi aux mesures qu'il avait effectuées sur les carbures de titane et de tantale.

L'appareil de Conte permet d'effectuer des mesures entre 1,7°K et 40°K. Le refroidissement de l'échantillon à la plus basse température se fait par gaz d'échange. Dans le cas d'échantillons ayant une faible densité de frittage nous utilisons l'isotope 3 de l'hélium (^3He).

La détermination de la chaleur spécifique se fait par chauffage pulsé, et l'on suit l'évolution des températures d'équilibre avant et après chauffage, afin d'en déduire l'accroissement de température.

La température est mesurée à l'aide d'une sonde thermométrique Texas Instrument (53) (54), étalonnée entre 1,3 et 40°K par le N.B.S.

La détermination de la résistance se fait par mesure potentiométrique avec quatre fils. Un amplificateur à courant continu photo-électrique (Tinsley) permet la détermination de tensions à 10^{-6} V près, à l'aide d'un potentiomètre Diesselhorst, aux bornes d'une résistance de 1,5 M Ω (55). La puissance thermique dégagée dans le thermomètre est d'environ 10^{-9} W.

2) Composés étudiés.

a) Susceptibilité magnétique.

1°) Carbures. Pour la première série de transition nous avons

.../...

étudié en fonction de la stoechiométrie les susceptibilités du carbure de titane et du carbure de vanadium. Les mesures sur le carbure de scandium n'ont pas été possibles en raison du taux élevé d'impuretés (terres rares). Nous leur avons substitué des mesures sur le carbure d'yttrium pour lequel le métal, d'origine différente, était plus pur.

Pour les autres séries de transition, nous avons effectué la mesure de la susceptibilité de ZrC , NbC , TaC et d'un carbure mixte (Ti, Ta) C - ce dernier en vue de vérifier la présence du minimum signalé par Bittner et Goretzki.

2°) Nitrures. Nous avons étudié le nitrure de titane (en fonction de la concentration), les nitrures de niobium, de tantale et de vanadium.

Pour ce dernier composé, malgré toutes les précautions que nous avons prises, il nous a été impossible d'élaborer un composé dépourvu d'impuretés ferromagnétiques. Cinq élaborations distinctes nous ont conduit à des valeurs grossièrement différentes de la susceptibilité à la température ambiante avec une saturation très rapide de celle-ci lorsque le champ croît. Nous nous sommes étonnés de n'avoir rencontré de difficultés que pour le nitrure (et pas pour le carbure) alors que les deux composés provenaient de lots de métal identiques. Il s'agit sans doute d'une solubilité plus réduite du fer dans le nitrure (500 ppm de ce métal dans le vanadium Johnson Matthey). La valeur que nous donnons pour le nitrure de vanadium dans le tableau 10 correspond à une extrapolation à champ infini de χ en fonction de $1/H$ (Honda - Owen), sur l'échantillon qui présentait la susceptibilité la plus faible. Nous estimons la précision de cette mesure à 10 % environ.

b) Chaleur spécifique.

Les études portent :

.../...

- 1°) sur un échantillon de carbure de scandium (de 6 g environ),
- 2°) sur les nitrures stoechiométriques de titane et de vanadium.

Nous nous sommes ainsi limités à des composés appartenant à la première série de transition. Ces mesures associées à celles de Conte sur TiC, de Bonnerot sur VC, et de Veyssié sur LaN nous permettent de couvrir l'ensemble des nitrures et des carbures des groupes 3, 4 et 5.

- 3°) Nous avons en outre mesuré la chaleur spécifique de deux carbures sous stoechiométriques $\text{TiC}_{0,55}$ et $\text{VC}_{0,5}$.

3) Mesures et résultats.

- a) Susceptibilité magnétique. Les résultats figurent dans le tableau 10. Les mesures ont été faites en fonction de la température entre 4 et 300°K sur la plupart des échantillons.

- 1°) Pour nous assurer de l'absence de tout phénomène intrinsèque d'ordre magnétique (la question pouvait se poser à l'origine pour les composés du vanadium dont nous avons signalé le comportement anormal).
- 2°) Afin de séparer le terme de Curie qui pouvait apparaître dans les composés impurs. En fait nous n'avons eu à nous soucier de cette correction que pour les carbures d'yttrium. L'analyse de la courbe de susceptibilité en fonction de la température a été faite en utilisant une loi de la forme

$$\chi - \chi_p = \frac{C}{T}$$

(température de Curie nulle). Elle donne des valeurs deux à trois fois plus faibles que la valeur à l'ambiante.

Pour tous les autres échantillons qui ont été étudiés en

.../...

fonction de la température, on a trouvé entre 50° et 300°K une susceptibilité constante à la précision des mesures près (1 %) (Pauli ou Van Vleck). Une exception toutefois pour $TiC_{0,55}$ pour lequel on a trouvé une variation positive de 2 % entre 77°K et l'ambiante ; ce résultat pourrait d'ailleurs s'expliquer par la présence de 5 % de titane libre dans ce composé qui correspond à la limite inférieure du domaine d'existence de la phase carbure.

Nous pouvons de toutes façons affirmer que dans tous les cas la variation de la susceptibilité intrinsèque entre 77°K et 300°K est inférieure à 2 %. Au dessous de 30°K on observe toujours une croissance de la susceptibilité, qu'il faut relier à la présence d'impuretés dissoutes.

- b) Chaleurs spécifiques. Les mesures sur les nitrures de titane et de vanadium ont été effectuées sur des poudres placées à l'intérieur de containers en cuivre à l'intérieur desquels on avait fait un vide primaire ($\simeq 10^{-2}$). Les poudres étaient préalablement tassées et maintenues par un petit piston et un ressort de rappel.

L'utilisation de ces containers a été une cause importante d'erreurs supplémentaires :

- 1°) Leur poids était le double de celui des échantillons, la précision relative des mesures était divisée par un facteur 3 environ.
- 2°) Les équilibres de température étaient difficiles à obtenir en raison de la mauvaise conductibilité des poudres.

D'une manière générale, l'appareillage permet en principe d'atteindre une précision de quelques % sur des échantillons de l'ordre de 1/2 mole. Toutefois, nous n'avons pas pu dé-

.../...

passer une précision de 10 à 20 % selon les cas en raison de la nature des échantillons (frittés ou poudres), et dans le cas du carbure de scandium en raison de la faible masse de l'échantillon.

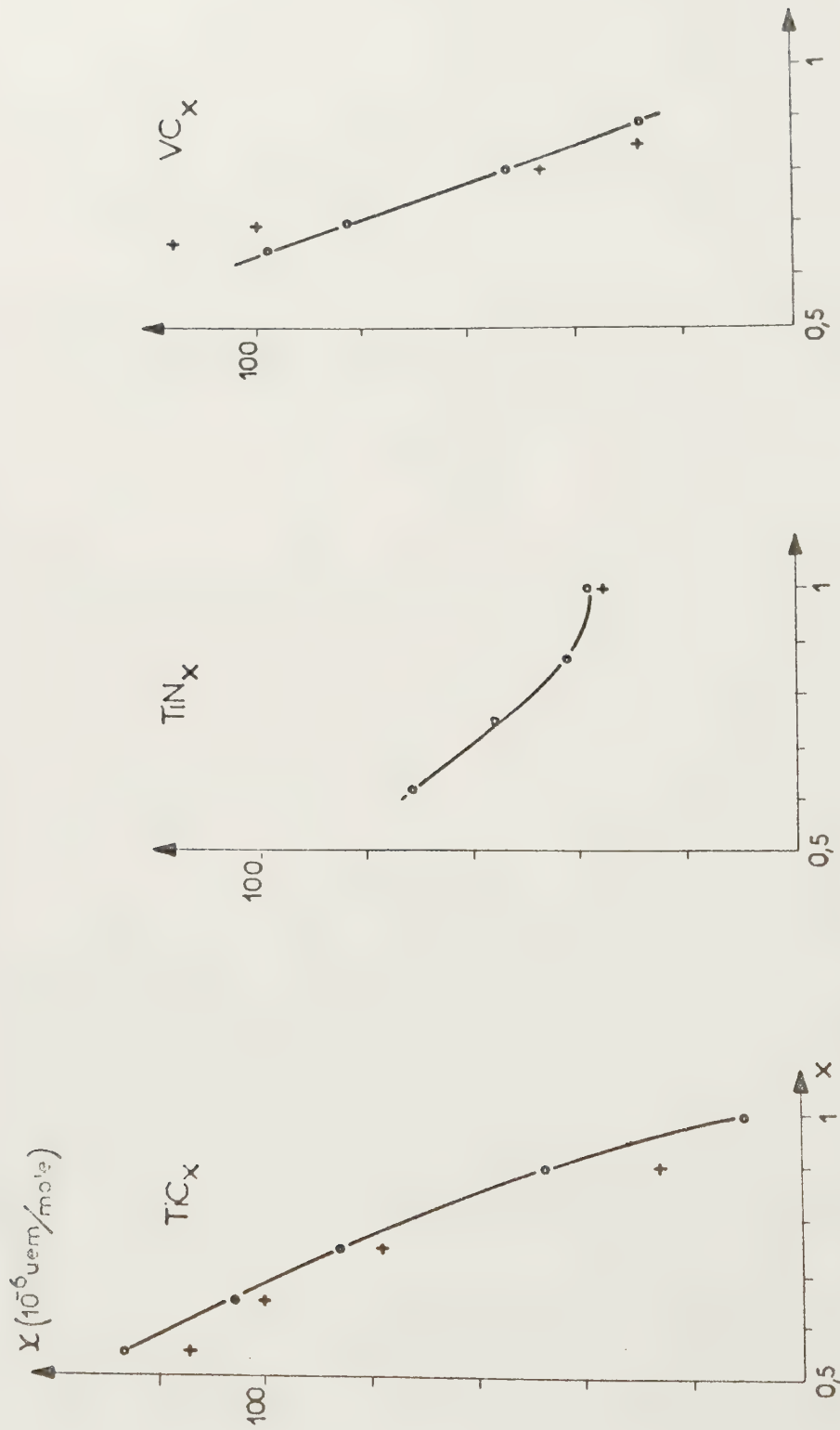
Tableau 10

Susceptibilité magnétique moléculaire des
carbures et des nitrures à la température ambiante

	χ_H 10^{-6} uem/mole		χ_H 10^{-6} uem/mole
TiC	7,8	TiN	38
TiC _{0,9}	47	TiN _{0,87}	40
TiC _{0,75}	81	TiN _{0,75}	52
TiC _{0,65}	105	TiN _{0,62}	69
TiC _{0,55}	126		
VC _{0,89}	28	VN	130 ($\pm$ 10)
VC _{0,8}	53		
VC _{0,7}	83		
VC _{0,66}	98		
YC _{0,3} *	107 $\pm$ 15		
YC _{0,37} *	88 $\pm$ 5		
YC _{0,5} *	56 $\pm$ 10		
ZrC	-13		
NbC	23	NbN	17
TaC	20	TaN	10
Ti _{0,5} Ta _{0,5} C*	- 7		

* valeur obtenue après déduction d'un terme de Curie.

.../...



+ : GORETZKI et BITTNER

fig:6(a,b,c) SUSCEPTIBILITE MOLECULAIRE DE $\text{TiC}_x, \text{TiN}_x$
ET VC_x (TEMPERATURE AMBIANTE)

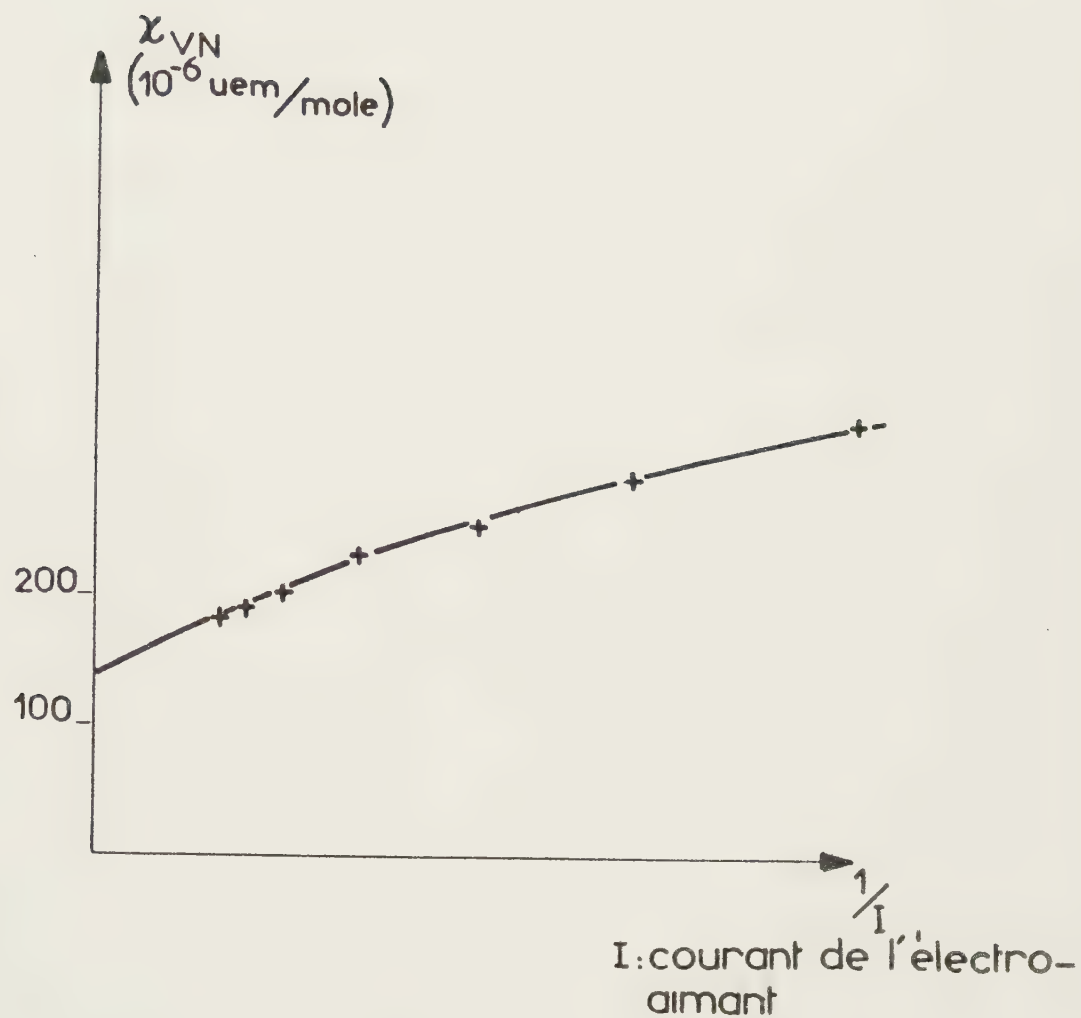


fig 7 VARIATION EN CHAMP DE LA
SUSCEPTIBILITE DE VN

Tableau 11

Chaleurs spécifiques des carbures et des nitrures.

	γ (mJ/°K ² mole)	α (10 ⁻³ mJ/°K ⁴ mole)	Θ_D (°K)
SiC	6,0 $\pm$ 1	25	425 $\pm$ 30
TiN	2,5 $\pm$ 0,5	4	- *
VN	4,5 $\pm$ 0,7	20	465 $\pm$ 30
TiC _{0,55}	1,7 $\pm$ 0,2	8	- *
YC _{0,5}	4,3 $\pm$ 0,5	38	395 $\pm$ 20

grand - précision insuffisante.

.../...

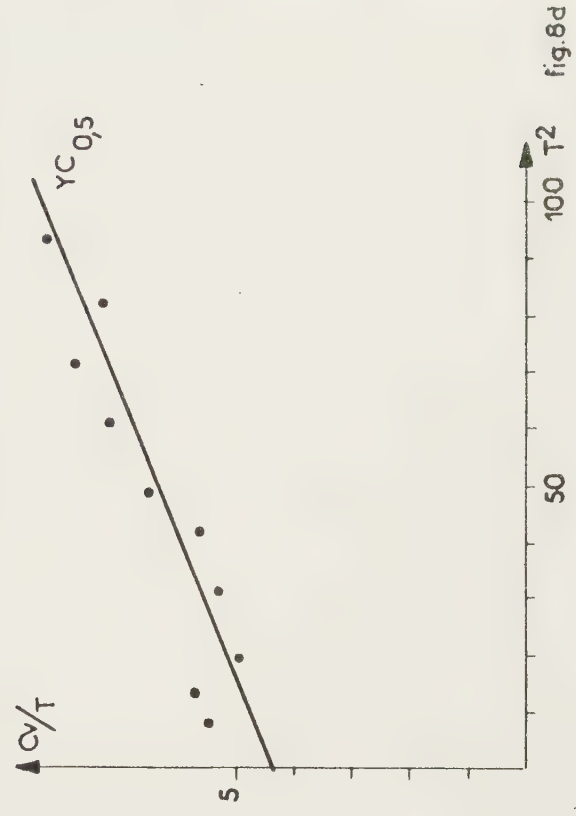
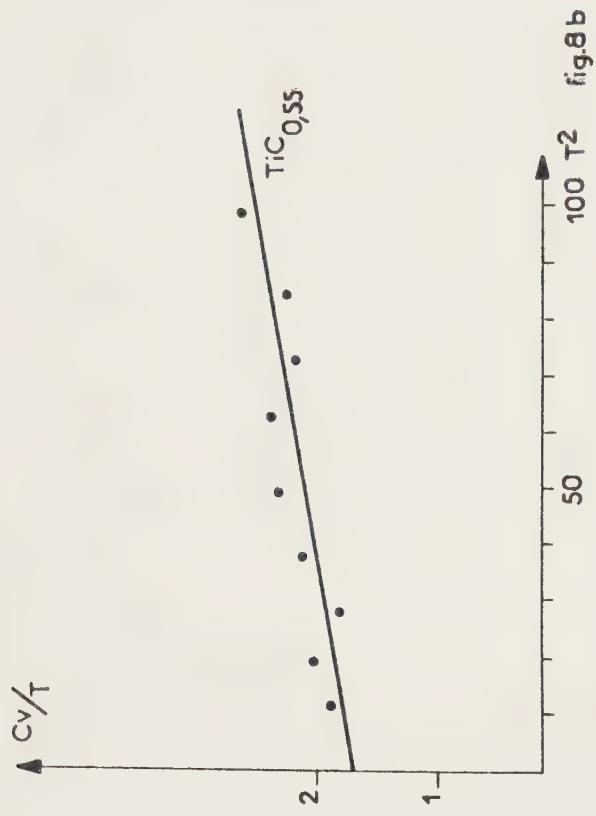
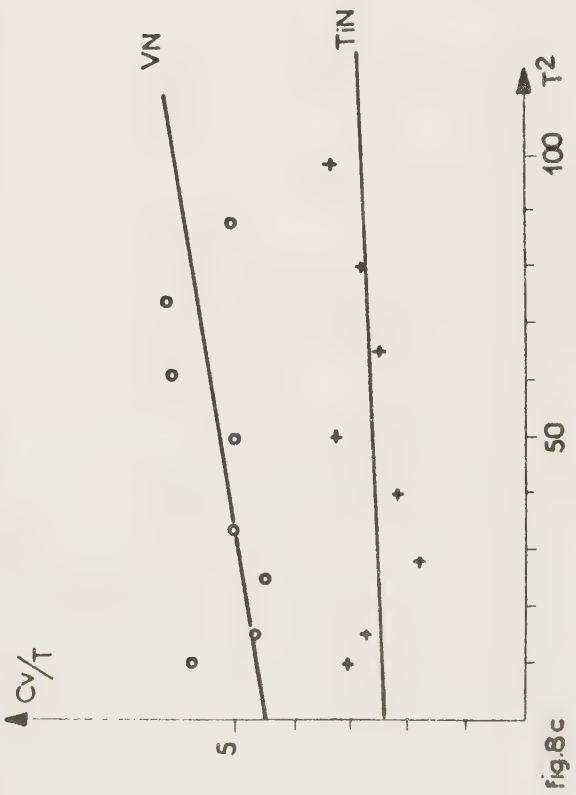
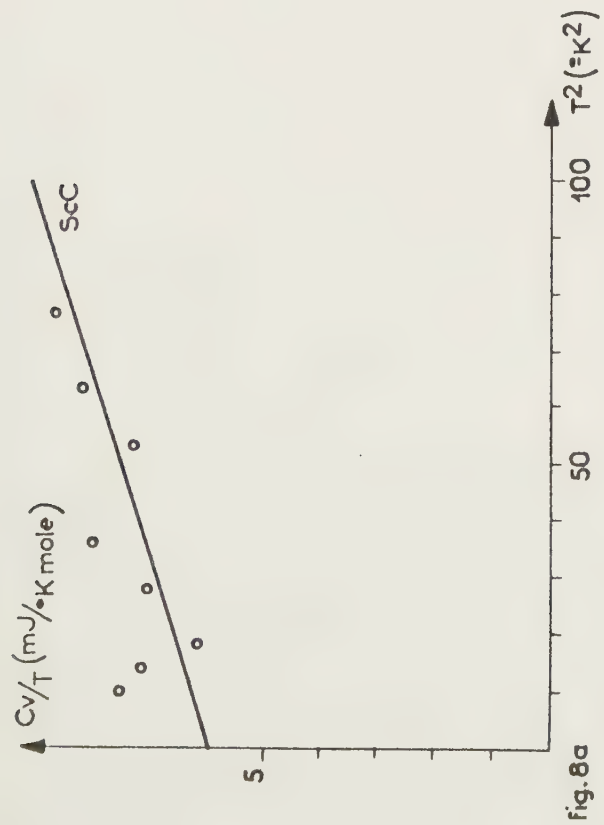


fig.8 CHALEUR SPECIFIQUE DE ScC,
TiC_{0.55}, VN, TiN ET YC_{0.5}

CHAPITRE IV

MESURE DE RESISTIVITE ET DE POUVOIR THERMOELECTRIQUE

1) Techniques.

Les mesures de résistivité et de pouvoir thermoélectrique ont été faites sur de petits cylindres frittés de 6 mm de diamètre, et d'environ 15 mm de long, selon des techniques dérivant de celles que R. Lallement et nous-même avons décrites à propos de mesures faites sur le plutonium (49) (50).

La résistivité^P est mesurée par la méthode potentiométrique, le pouvoir thermoélectrique par la méthode différentielle. Nous disposons de deux appareils de conception analogue, l'un destiné aux mesures de haute température (20°C - 800°C) l'autre aux mesures en dessous de l'ambiante (4°K - 300°K).

- Appareil pour les hautes températures :

L'échantillon est serré entre deux barres qui servent d'amenées de courant pour la mesure de résistivité. Quatre fils (deux de chromel, deux d'alumel) sont soudés par paires en deux points de l'échantillon, à des distances de l'ordre de 10 mm, (on évite que les soudures soient trop proches des extrémités pour réduire les effets de bout).

Pour les mesures de résistivité, ces fils sont destinés :

1°) à la mesure de la température,

2°) à la mesure de la tension entre les deux points de l'échantillon où ils sont soudés.

.../...

Les mesures sont faites aux bornes de deux fils de même nature (deux fils d'alumel par exemple). On prend en outre le soin d'inverser le courant et de faire la demi-somme des deux lectures pour se débarrasser des tensions parasites dues aux effets thermo-électriques.

L'ensemble de ce dispositif est maintenu dans l'axe d'un tube laboratoire horizontal en silice, qui constitue l'enceinte à vide.

La précision relative des mesures de ρ est limitée par la définition géométrique de notre système (positionnement des points de soudure et effets de bout). Elle peut être estimée à 10 % ; notons que ces caractéristiques géométriques ne doivent guère varier au cours d'une expérience, si bien que l'on attend la même incertitude relative sur la dérivée $\frac{d\rho}{dT}$.

Notons en outre que l'on est limité, pour la connaissance de cette dernière grandeur, par la précision absolue des mesures qui est de l'ordre de quelques microvolts. Si l'on admet que le coefficient de résistivité varie peu avec la température - ce qui est d'ailleurs vérifié expérimentalement - cette limitation correspond à une incertitude de l'ordre de $3 \cdot 10^{-9}$ ohm.cm/°K.

Le même montage sert également à la mesure du pouvoir thermo-électrique. Il suffit de supprimer le courant qui parcourt l'échantillon, et de créer un gradient de température suffisamment important entre les points des deux soudures, à l'aide d'un petit élément chauffant.

La connaissance des différences de potentiel ϕ_1 et ϕ_2 (voir schéma 9), permet de déduire le pouvoir thermo-électrique S cherché, par la relation :

$$S = S_{M1} + (S_{M2} - S_{M1}) \frac{\phi_1}{\phi_1 - \phi_2}$$

.../...

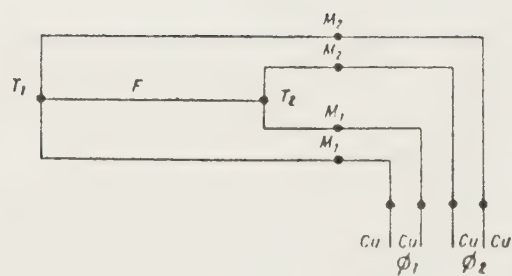


Figure 9

Schéma des mesures de pouvoir thermoélectrique.

S_{M1} et S_{M2} étant les pouvoirs thermoélectriques des métaux de référence (alumel et chromel dans le cas présent).

Les erreurs sur ϕ_1 et ϕ_2 sont surtout dues aux inhomogénéités dans les fils de référence, et aux forces électromotrices qui prennent naissance sur les différents contacts. Elles peuvent être estimées à 10^{-5} V environ, ce qui correspond, pour des écarts de température de 30° environ, à une précision de l'ordre de 1 microvolt par degré pour le pouvoir thermoélectrique.*

- Appareil pour les basses températures :

Le principe de la mesure est identique. L'ensemble du dispositif expérimental est placé dans un cylindre de cuivre qui a pour rôle de réduire les gradients thermiques (résistivité) ou de les régulariser (pouvoir thermo-électrique). Les métaux de référence utilisés ont été le plus souvent l'argent normal et l'alliage or - 0,8 % cobalt. Nous avons parfois utilisé le couple cuivre-constantan lorsque nous y avons été contraints pour des questions de soudures.

La précision absolue des mesures est dans ce cas supérieure (gradients plus réduits, pouvoirs thermo-électriques plus faibles, etc...). Elle est de l'ordre du microvolt pour toutes les mesures potentiométriques, ce qui conduit à une précision supérieure, que l'on peut estimer sur les courbes (10, 11, 12, 13) à partir de la dispersion des points expérimentaux.

.../...

* On vérifie aisément que

$$\Delta S \approx \frac{\eta}{\Delta T} \cdot \frac{|S_{M1} - S| + |S_{M2} - S|}{|S_{M1} - S_{M2}|}$$

η : erreur sur ϕ_1 et ϕ_2 ; ΔT : gradient de température
($T_2 - T_1$)

2) Mesures et résultats.

De même que pour la susceptibilité magnétique et la chaleur spécifique, l'essentiel des mesures a été effectué sur les composés de la première série de transition. Nous avons fait figurer dans le tableau 12 les résultats relatifs aux composés stoechiométriques ou voisins de la stoechiométrie. Le tableau 13 se rapporte aux composés sous stoechiométriques TiC_{1-x} et YC_{1-x} .

Les mesures ont été effectuées de préférence à basse température (précision meilleure). Outre la résistivité à l'ambiante, nous avons fait figurer dans les tableaux 12 et 13 le coefficient de résistivité $\frac{d\rho}{dT}$ à cette même température.

Tableau 12

	$\rho_{amb.} (\mu\Omega cm)$	$\frac{d\rho}{dT} (10^{-2}\mu\Omega cm/^{\circ}K)$	$S_{amb} (\mu V/^{\circ}K)$
TiC	51	6,2	-15,5
VC	61	12	(VC _{0,8}) - 7,8
NbC	48	7,2	-3,0
TaC	25	5,5	-4,1
Ti _{1-x} Ta _{1-x} C			
x = 0,15	33	4,5 (150-1000°K)	-
= 0,45	70	4,5 (")	-
= 0,83	74	6,6 (")	-
TiN	30	3,1	-7,0
VN	123	13	+5,9

.../...

Tableau 13

	$\rho_{amb} (\mu\Omega cm)$	$\frac{d\rho}{dT} (10^{-2} \mu\Omega cm/^{\circ}K)$	$S_{amb} (\mu V/^{\circ}K)$
TiC	51	6,2 (150-1000°K)	-15,5
TiC _{0,6}	140	9 (")	-4
TiC _{0,5}	150	12,7 (")	+1
YC _{0,3}	130	33 (150-300°K)	-8,6
YC _{0,37}	160	34 (")	-8,9
YC _{0,5}	-	-	-9,0

Ces résultats appellent quelques remarques.

- a) Dans l'ensemble, les résistivités varient linéairement au-dessus de 150°K (température dans tous les cas supérieure à $\frac{\Theta_D}{5}$; Θ_D : température de Debye). Une exception toutefois, pour les carbures d'yttrium. Un tel comportement est peut-être lié à la présence d'impuretés magnétiques dissoutes.
- b) Les pouvoirs thermo-électriques sont bien proportionnels à la température absolue avec toutefois deux exceptions :
 - 1) le carbure d'yttrium (même remarque que précédemment)
 - 2) le nitrure de vanadium.

Pour ce dernier composé, les métaux de référence utilisés ont été le cuivre et le constantan. L'anomalie observée à basse température est peut-être en fait une propriété des matériaux de référence, dont l'étalonnage au dessous de 100°K est mauvais.

- c) Dans l'ensemble les résultats sont en accord avec ceux qui figuraient déjà dans la littérature. Rappelons toutefois les différences les plus notables : .../...

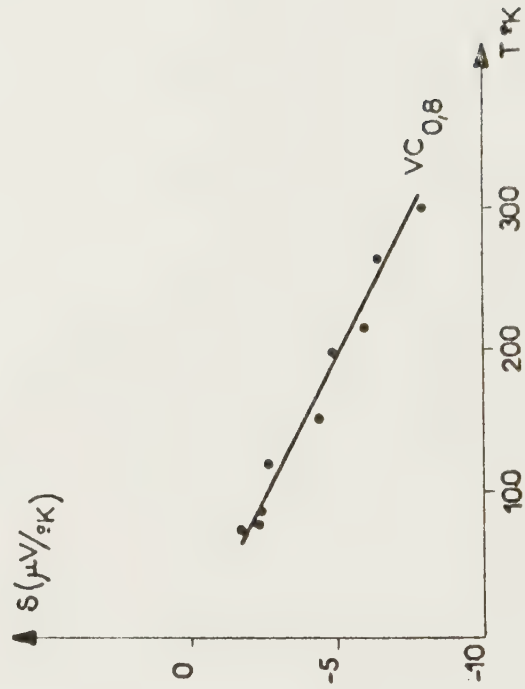
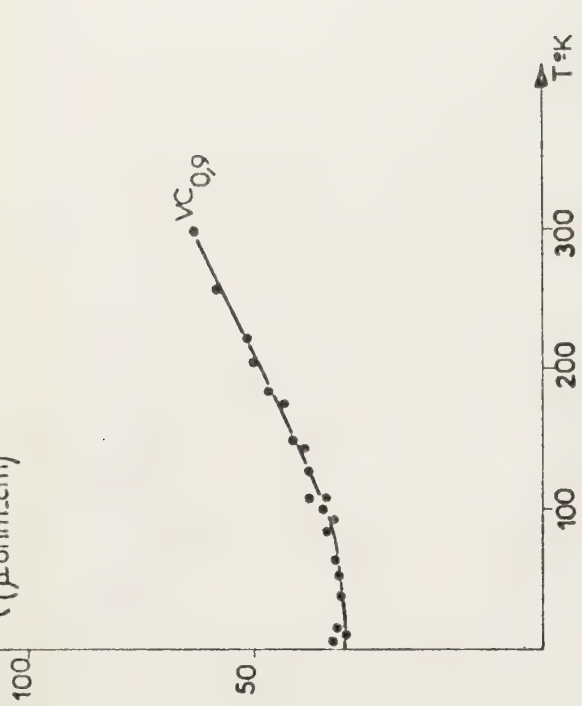


fig.11(a,b)

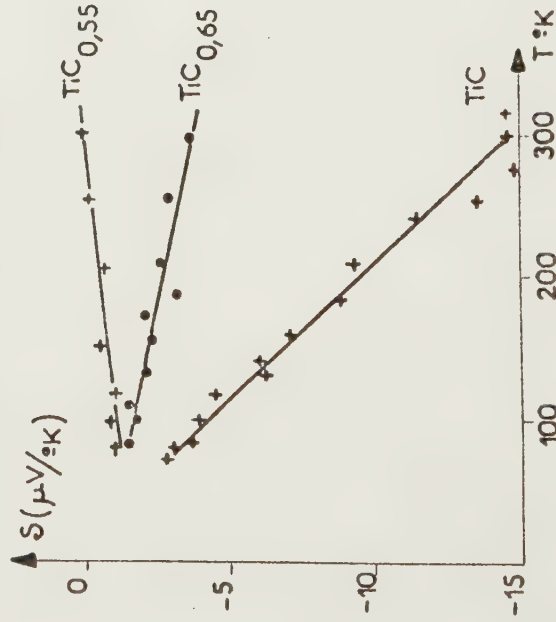
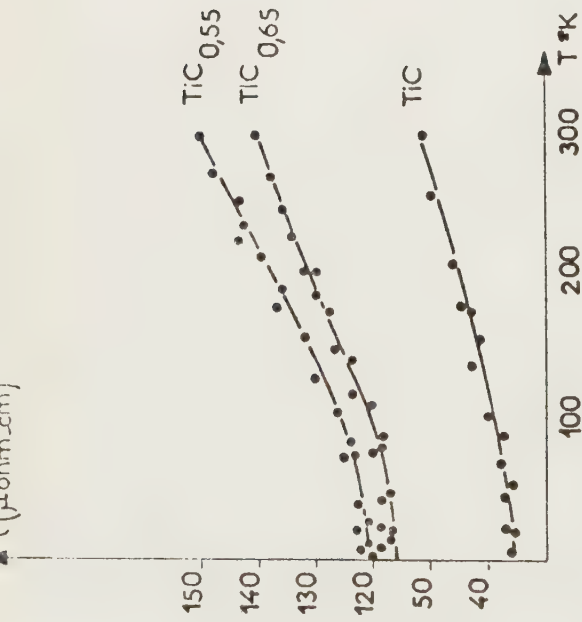


fig.10(a,b)

fig.10 et 11 RESISTIVITE ET POUVOIR THERMO-ELECTRIQUE DE TiC ET DE VC

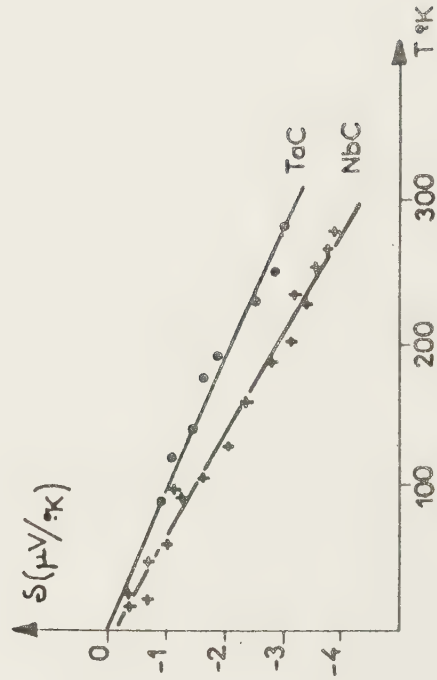
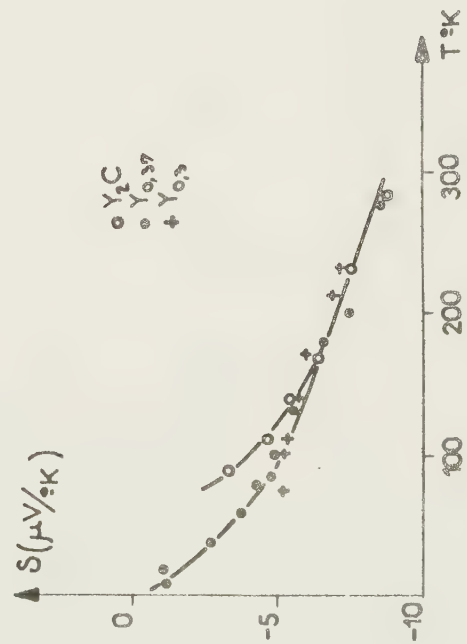
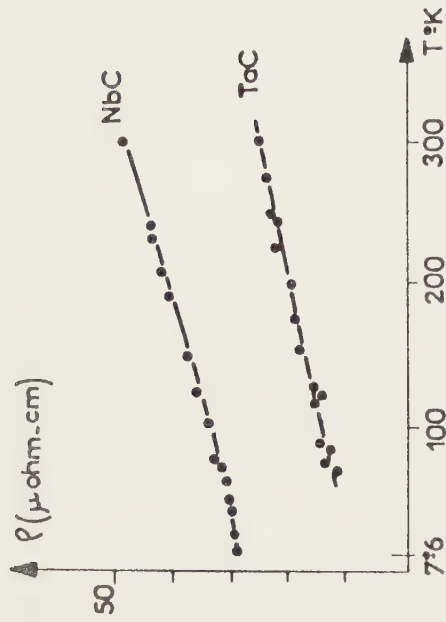
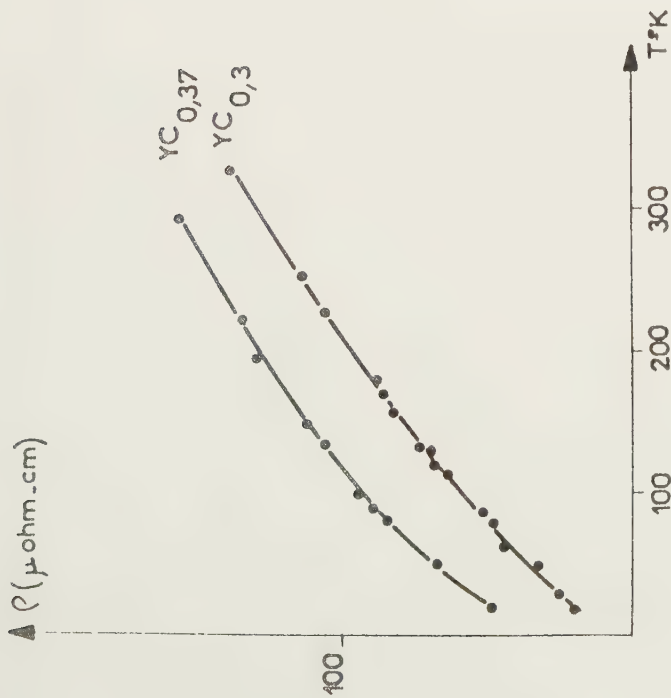


fig.12 (a,b)

fig.13 (a,b)

fig.12 et 13 RESISTIVITE ET POUVOIR THERMO-
ELECTRIQUE DE YCx , NbC ET TaC

- 1) croissance du coefficient de résistivité du carbure de titane lorsque la concentration en carbone décroît.
- 2) pouvoir thermo-électrique positif du nitrure de vanadium.

d) Nous n'avons pas fait figurer dans le tableau précédent les valeurs relatives au carbure de scandium : résistivité très élevée ($350 \mu\Omega \text{ cm}$) pouvoir thermo-électrique fortement négatif ($-27 \mu\text{V}/^\circ\text{K}$ à l'ambiante). La qualité très médiocre du frittage de ce composé est sans doute en relation avec résultat, sans que nous ayons pu l'expliquer de façon satisfaisante.

.../...

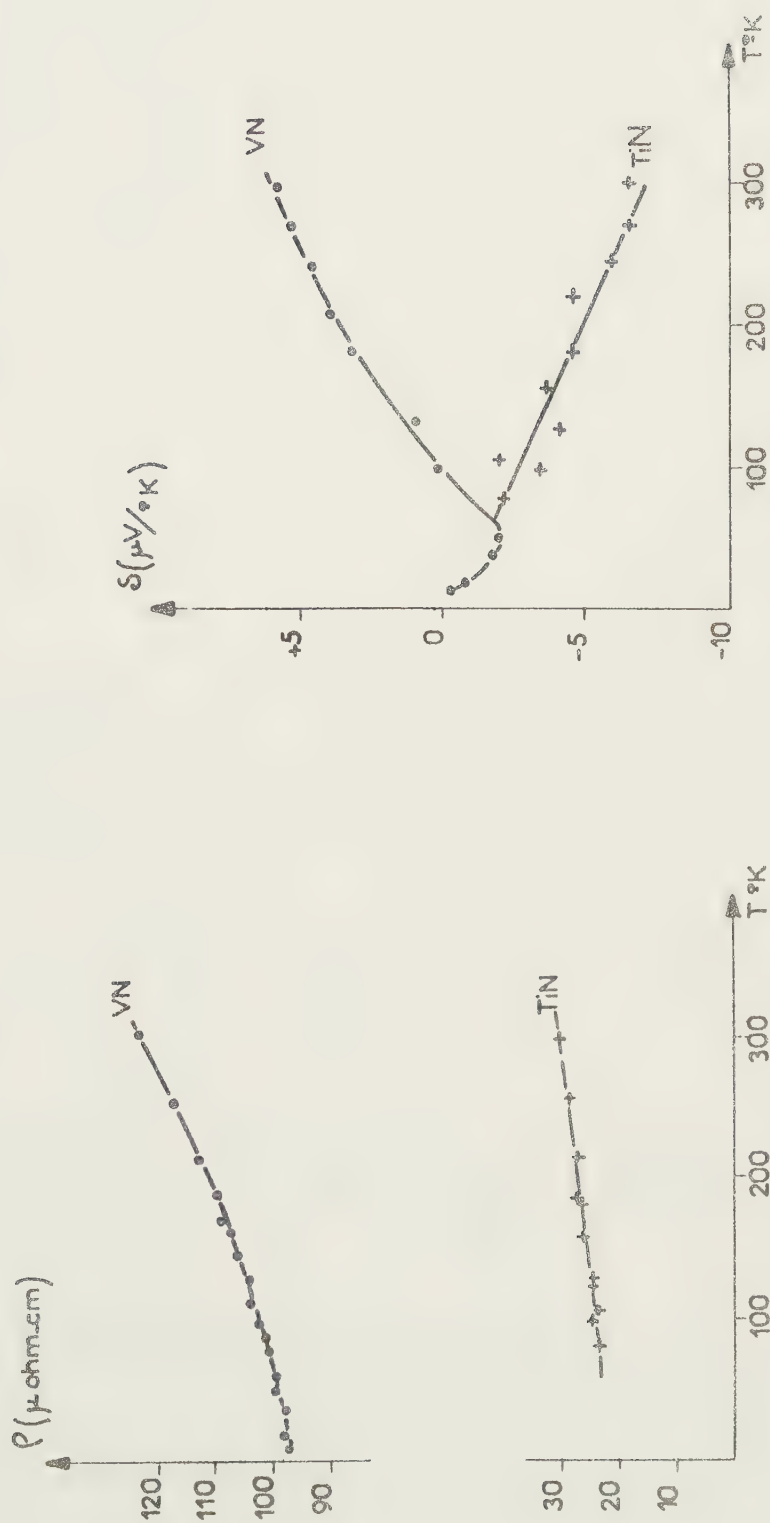


fig.14(a,b) RESISTIVITE ET POUVOIR THERMO-
ELECTRIQUE DE TiN ET VN

CHAPITRE V

1) - La plupart des auteurs qui se sont intéressés à la structure des carbures et des nitrures des métaux de transition ont utilisé des modèles où les électrons du métal sont liés et donnent naissance à des liaisons de type covalent entre les deux composants. Ces auteurs expliquent les propriétés de ces composés en imaginant un léger recouvrement entre une bande de valence, presque remplie, constituée d'états assurant les liaisons entre le métal et le métalloïde, d'une part, et d'autre part une bande de conduction constituée essentiellement d'états du métal, bande qui est presque vide sauf pour les composés dont la concentration électronique est la plus élevée.

1a) Modèle de liaisons localisées - Rundle.

Le premier travail qui ait été fait dans cet esprit, et auquel se réfèrent constamment les auteurs postérieurs est dû à Rundle (51). L'interprétation de cet auteur repose sur le concept de demi-liaison, concept que l'on introduit en chimie dans l'étude des structures où les électrons sont en nombre insuffisant pour assurer des liaisons par paires du type Heitler-London. Les liaisons entre atomes métalliques et atomes légers seraient obtenues en utilisant des orbitales dont la symétrie spatiale s'accorde bien avec l'environnement octaédrique de chacun des sites métalliques, et d'autre part des orbitales p (ou peut-être des hybrides sp) pour l'atome léger.

Dans le cas d'un composé présentant 8 électrons de valence par site métallique (TiC par exemple), on peut admettre ainsi :

- 1°) soit que les deux états $2s$ de l'atome léger sont occupés par 2 électrons qui participent très peu à la liaison, les 6 autres électrons assurant la liaison entre atomes métalliques et atomes légers. Les trois doublets

.../...

liants ainsi constitués oscillent entre six positions différentes.

- 2°) soit que les états $2s$ de l'atome léger s'hybrident aux états $2p$; on dispose alors de quatre doublets liants qui résonnent entre les six liaisons auxquelles peut conduire chaque atome métallique, ou, ce qui revient au même, chaque atome léger.

C'est la première hypothèse qui, de toute façon, paraît la plus vraisemblable, ainsi qu'en témoignent par exemple les calculs de Ern (52), calculs que nous retrouverons en détail plus loin.

1b) Modèle de bandes déduit du modèle de liaisons localisées - Bilz (53).

Comme les composés que nous étudions sont métalliques, et que la liaison présente sans doute un caractère collectif très marqué (cf page 6 p.e.), il convient de traduire les hypothèses précédentes en termes de structures de bandes. Nous dirons :

- a) qu'il existe pour les composés interstitiels cfo une bande dérivant des états $2s$ de l'atome léger, bande profonde, probablement assez étroite, et contribuant assez peu à la liaison.
- b) qu'il existe une seconde bande liante, contenant 6 états par atome de métal, qui dérive simultanément des états p de l'atome léger et d'états hybrides du métal.

Certains auteurs ont cherché à préciser la nature des états constitutifs de cette dernière bande, afin de déterminer :

«/ si le composé présente un caractère semi-polaire marqué (prédominance de la population des états du métalloïde sur celle des états du .../...

métal, ou vice-versa);

β/la nature plus exacte des orbitales mises en jeu par le métal.

Les calculs de Bilz montrent bien que les états d du métal doivent être occupés de préférence aux états $(n+1)s$ ou $(n+1)p$ de ce dernier, ce qui permet d'écarter sur ce point au moins l'image un peu simpliste de Rundle (la notion d'orbitale hybride doit être utilisée avec précaution dans le cas de structures non saturées).

Les calculs de Bilz sont par contre plus critiquables sur d'autres points :

- 1°) Ses résultats reposent sur la valeur adoptée pour la différence entre l'énergie des états d du métal et l'énergie des états $2p$ de l'élément léger, pour l'atome libre, (E_d^o et E_p^o respectivement).
- 2°) La largeur de la bande d obtenue, dont il admet implicitement qu'elle est la même que pour les métaux de transition, est sans doute sous-estimée, tout au moins pour les états $d\gamma^*$ qui doivent sentir très fortement la composante du champ cristallin due à la présence dans le réseau d'atomes légers occupant les sites "octaédriques".

L'essentiel de ces résultats est reproduit sur les figures (15a, b, c). Ces figures montrent l'existence :

- a) d'une bande $2s$, bien isolée, aux basses énergies,
 - b) d'une bande de valence contenant 6 états, et constituée essentiellement d'états $2p$ du métalloïde,
 - c) d'une bande de conductibilité constituée surtout d'états du métal, bande à peu près totalement inoccupée, tout au moins pour les composés présentant 8 électrons de valence.
- .../...

* Les états $d_{x^2-y^2}$ et $d_{3z^2-r^2}$.

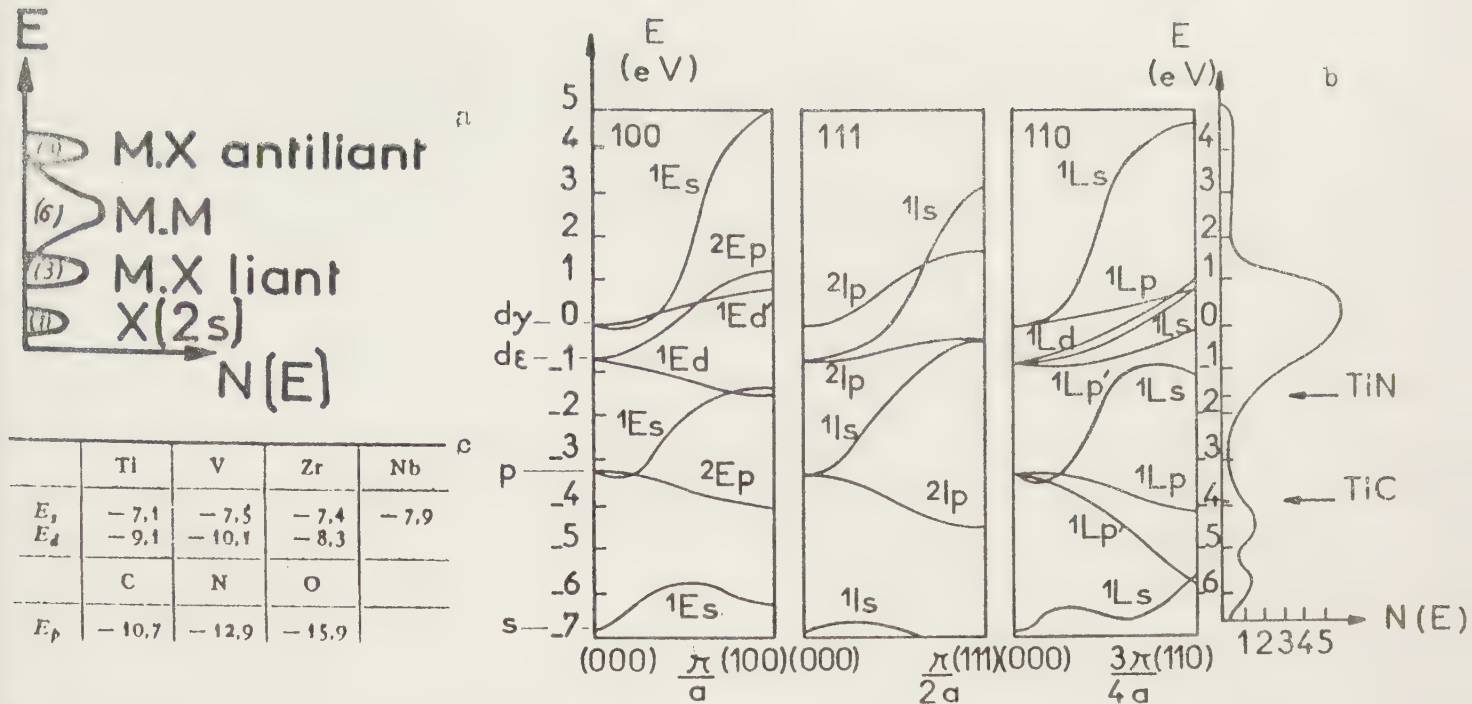


Figure 15. **a** : Modèle des liaisons dans TiC selon Bilz.

b : Schéma de bandes de TiC et TiN selon Bilz.

c : Energies des états atomiques pour les éléments de transition et les éléments interstitiels. Les valeurs adoptées par Bilz sont :

$$E_s^0 - E_d^0 = 1,5 \text{ eV}$$

$$E_p^0 - E_d^0 = -4,5 \text{ eV}$$

Tableau 14 - Energies de sublimation des métaux de transition.

	E_s (kcal/mole)		E_s
C (diamant)	180	Zr	145
		Nb	177
		Mo	150
Ti	113	Hf	142
V	122	To	185
Cr	95	W	202

De telles conclusions seraient totalement modifiées si l'on échangeait les valeurs de E_d^o et de E_p^o de façon à réduire l'écart qui les sépare. Or, il est bien certain que la valeur moyenne adoptée pour $E_p^o - E_d^o$ est très largement surestimée, dans le cas du carbure de titane par exemple.

2) Modèles "de transition".

Il est possible de décrire des modèles d'un type fort différent, qui soulignent davantage le double caractère propre à ces composés, (composés interstitiels de transition).

- a) Caractère interstitiel des composés : Nous avons vu que le réseau du métal ne peut être que modérément distendu pour accommoder les métalloïdes en insertion, les distances entre atomes métalliques étant tout à fait comparables à celles que l'on observe pour le métal pur. Cette remarque prouve bien que la liaison métal-métal doit conserver toute son importance dans les structures que nous étudions ici.
- b) Ces composés dérivent des métaux des groupes III, IV et V dans les séries de transition, métaux pour lesquels les états d sont faiblement peuplés.

On sait que pour les métaux de transition, l'énergie de cohésion croît du début jusqu'au milieu de chaque série. Les valeurs maximales sont atteintes pour les métaux du groupe VI, avec l'occupation complète des cinq états liants de la bande d, et dépassent alors pour la 2ème et la 3ème série, celles des composés covalents typiques, comme le montre le tableau (14), (l'énergie de sublimation du diamant est, comme on peut le voir, légèrement inférieure à celle du tantale et du tungstène).

.../...

A partir de ces remarques Umanski[54], le premier, a proposé de traiter les métaux de transition comme des accepteurs d'électrons. Il a supposé une ionisation au moins partielle du métalloïde et le transfert des électrons ainsi disponibles dans la bande d du métal, un accroissement du peuplement de cette bande devant entraîner un accroissement de l'énergie de cohésion du cristal.

Dans les modèles décrits en V1b, les auteurs associent le maximum de stabilité et le minimum de densité d'états signalés au chapitre I, à l'occupation quasi-totale des états de valence, pour un nombre d'électrons par site métallique voisin de 8. Il est cette fois possible de donner une signification nouvelle aux maxima observés pour les énergies de formation et les températures de fusion à condition d'admettre que l'énergie de cohésion est de même nature que dans les métaux de transition [4] (recouvrement d'orbitales d) : le déplacement de ce minimum de 2,5 à 3 colonnes vers la gauche de la classification périodique dans le cas des nitrures, de 1,5 à 2 colonnes dans le cas des carbures peut s'interpréter à condition d'admettre que la population de la bande d s'est accrue d'autant.

La même interprétation peut encore être donnée pour les minimums observés pour la densité d'états au niveau de Fermi des mêmes composés, ainsi que pour le minimum observé pour les résistivités (Dempsey [4]).

Nous devons également noter en faveur de ce modèle les résultats observés sur deux autres familles de composés interstitiels, les hydrures et les borures dits "borures à atomes de bore séparés" (de formule M_2B et MB).

a) Les hydrures.

Il est maintenant bien établi, tout au moins dans le cas des

.../...

métaux dont la couche d est presque saturée (palladium, platine par exemple) que l'hydrogène se comporte en donneur d'électrons.

Les résultats expérimentaux (saturation progressive de la bande d lorsque le taux d'hydrogène interstitiel croît) indiquent que l'hydrogène est totalement ionisé. L'étude de Tsuchida [55], en particulier, sur les alliages Pd-Ag-H, a montré, à partir de mesures de susceptibilité magnétique et d'effet Hall, que l'électron de valence de l'argent et celui de l'hydrogène jouent des rôles analogues. Or, il est maintenant bien établi que pour les alliages Pd-Ag un modèle de bandes d rigides est valable.

Les résultats précédents ne peuvent évidemment pas être étendus sans précautions aux hydrures des métaux qui figurent au début des séries de transition. Un certain nombre de résultats expérimentaux semblent toutefois indiquer qu'une telle généralisation est correcte.

- 1) Les hydrures des métaux des groupes IIIa, IVa et Va ont une susceptibilité magnétique élevée [56-57] ; leur résistivité est assez forte, mais de type métallique [56-58-59].
- 2) Les mesures de résonance magnétique nucléaire sur le proton [60] ou sur le noyau métallique [61-62] semblent confirmer l'ionisation au moins partielle de l'hydrogène dans le cas de l'hydruire de titane [60], de l'hydruire de vanadium [61] et de l'hydruire de niobium [62].

Certains résultats sont toutefois ambigus, comme la très faible valeur de la susceptibilité de l'hydruire LaH_3^* , ou la résistivité très élevée de ce composé (Stablinski donne pour le composé stoechiométrique une résistivité 10^5 fois plus grande que celle du métal). Ils peuvent s'interpréter :

* Remarquons aussi que ce composé est peut-être trop riche en hydrogène, et la maille métallique trop distendue, pour être encore franchement interstitiel.

- 1) soit en supposant que ce composé est covalent (le lanthane ayant trois électrons de valence peut se lier à trois atomes d'hydrogène),
- 2) soit au contraire, en supposant une division de la bande d sous l'effet du champ cristallin . Cette interprétation a été préférée par Schreiber (63) qui a étudié les variations du déplacement de Knight dans l'hydruure de lanthane en fonction de la concentration et qui a observé une décroissance continue de ce déplacement lorsque le taux d'hydrogène croît.

b) Les monoborures.

Divers auteurs (Myers (64), Cadeville (65)) ont étudié l'aimantation à saturation des monoborures de chrome, de manganèse, de fer, de cobalt et de nickel, et de nombreux alliages. Ces mesures ont montré que la courbe qui donne l'aimantation à saturation des monoborures en fonction de la concentration électronique par site métallique se déduit de la courbe correspondant aux métaux purs par une simple translation, et ce résultat expérimental peut être interprété à condition d'admettre que chaque atome de bore cède 1 à 1,5 électrons à la bande d du métal.

* *
*

Les remarques précédentes conduisent à penser qu'un modèle de bandes où l'élément interstitiel se comporte comme un donneur d'électrons, ne peut être écarté a priori.

Il faut d'ailleurs, pour bien comprendre une telle description qui va à l'encontre des notions communément admises, se rendre compte qu'il n'est pas nécessaire d'admettre à proprement parler une ionisation du métalloïde interstitiel, ce qui ne serait évidemment pas raisonnable, mais simplement une liaison métal-métalloïde assurée par des électrons occupant des orbitales d qui sont des orbitales assez étendues ; une liaison de ce type, comme nous allons le voir, ne doit pas entraîner d'effets de char-

.../...

... importants. Nous retrouvons ici le caractère interstitiel du composé.

Ce caractère s'exprime de la façon suivante :

- a) Les distances entre atomes métalliques sont du même ordre que dans le métal ; les recouvrements entre orbitales d d'atomes voisins sont considérables, et surtout la densité de charge, associée à certaines orbitales d de symétrie favorable, est importante au voisinage des sites cristallographiques occupés par les atomes interstitiels, ce qui permet d'assurer un écran efficace à la charge portée par l'atome interstitiel.
- b) Les orbitales $2p$ (ou éventuellement $2s$) du métalloïde interstitiel sont beaucoup moins étendues que les orbitales d des métaux de transition^{*} ; il est donc possible, en donnant aux états occupés par les électrons de liaison un certain caractère ($2p$) au voisinage des sites interstitiels, c'est-à-dire en hybridant partiellement orbitales ($3d$) et ($2p$), d'attribuer à la liaison un certain caractère covalent, tout en conservant aux états de bande occupés un caractère essentiellement d .
- c) Notons en outre qu'il est également possible d'accroître la population ($3d$) au dépens de la population ($4s$) du métal. Nous verrons aux chapitres VI et VII que cet effet contribue sans doute aussi au transfert recherché.

.../...

* On peut s'en assurer aisément en prenant un exemple, celui du carbure de titane. D'après la règle empirique de Slater (66) les fonctions d'onde $3d$ du titane ont un terme radial de la forme :

$$r^2 e^{-\frac{1,22r}{a_0}}$$

alors que pour les fonctions $2s$ et $2p$ du carbone, on trouve :

$$r e^{-\frac{1,63r}{a_0}}$$

CHAPITRE VI

CALCUL EN LIAISONS FORTES DE LA STRUCTURE DE LA BANDE (3a)

DU CARBURE ET DU NITRURE DE TITANE

1) - Les considérations du chapitre précédent nous ont conduit à rechercher la validité, pour la bande d des composés interstitiels que nous étudions, d'un modèle comparable au modèle rigide que l'on utilise généralement pour les métaux correspondants. Nous avons en conséquence, essayé de calculer la forme de cette bande, dans l'approximation des liaisons fortes pour le carbure et le nitrure de titane. Notre choix s'est porté :

- a) Sur ces composés car ce sont ceux qui sont les mieux connus sur le plan expérimental , et sans doute aussi ceux dont les propriétés sont les plus caractéristiques.
- b) Sur cette méthode, car, tout au moins jusque dans un passé récent c'est celle qui a été constamment utilisée pour les métaux de transition. D'autres calculs ont été depuis effectués en APW, aussi bien sur les métaux de transition que sur les composés interstitiels (Ern, 52). Nous verrons à la fin de ce chapitre comment ils se comparent à notre travail.

Nous allons d'abord rappeler ici le principe des calculs de bandes étroites dans l'approximation des liaisons fortes : il s'agit essentiellement, on le sait, d'une méthode variationnelle, utilisant comme fonction de départ des fonctions de Bloch formées à partir des orbitales atomiques de même nombre quantique et situées sur les différents sites du réseau. Pour la validité des calculs qui vont suivre, remarquons tout de suite (Slater et Koster, 67) que les fonctions de départ ainsi obtenues cessent d'être orthonormales, du fait de la sommation sur les différents sites du réseau ; l'erreur reste néanmoins faible, les intégrales

.../...

de la forme :

$$\sum_{l, l'} \exp[i a(\vec{l} \vec{l}') \cdot \vec{k}] \langle \phi_{n, l'}^* | \phi_{n, l} \rangle$$

($\phi_{n, l}$ représentant une fonction (3d) du métal)
étant faibles pour $n \neq m$ (Fletcher, 68).

Le calcul dans toute sa généralité aurait dû faire intervenir à la fois les fonctions 3d et 4s du titane et les fonctions 2s et 2p du carbone. Nous avons fait un traitement séparé des fonctions 3d, ce qui suppose que les éléments de matrice entre les états 3d et les autres états sont faibles. Cette hypothèse est parfois faite dans le cas des fonctions 4s des métaux de transition, et elle se justifie dans ce cas par le fait que dans le métal les états 3d se répartissent dans une bande d'énergie beaucoup plus étroite que les états 4s. Dans le cas qui nous intéresse, la même justification peut encore se soutenir. Il serait de toute façon tout à fait illusoire de tenir compte des interactions des états 2s et 2p du carbone avec les états 3d du titane sans tenir compte de leur interaction avec les états 4s.

Le problème ainsi limité, le calcul de perturbation associe à chaque valeur du moment $\vec{k}$, 5 valeurs de l'énergie qui sont les valeurs propres de la matrice :

$$H_{nm} = \langle \psi_{n, \vec{k}} | H | \psi_{m, \vec{k}} \rangle$$

avec
$$|\psi_{n, \vec{k}}\rangle = \sum_l \exp(i a \vec{l} \cdot \vec{k}) |\phi_{n, l}\rangle$$

les fonctions ϕ_n sont les fonctions d'onde associées aux différentes orbitales atomiques (3d) du titane. Nous avons utilisé la notation suivante, identique à celle de Fletcher:

.../...

$$\begin{aligned}\phi_1 &= (15/4\pi)^{1/2} xyf(r)/r^2 & \phi_4 &= (15/16\pi)^{1/2} (x^2-y^2)f(r)/r^2 \\ \phi_2 &= (15/4\pi)^{1/2} yzf(r)/r^2 & \phi_5 &= (5/16\pi)^{1/2} (3z^2-r^2)f(r)/r^2 \\ \phi_3 &= (15/4\pi)^{1/2} zxf(r)/r^2\end{aligned}$$

$f(r)$ est bien entendu la fonction radiale normalisée correspondante.

Les éléments de matrice H_{nm} ont été regroupés dans le tableau 15. Tous sont identiques à ceux que donne Fletcher, sauf H_{44} , H_{45} , et H_{55} , que nous avons modifiés de façon à tenir compte des intégrales entre seconds voisins dans le cas où elles sont importantes :

$$\phi_4 / \phi_4, \phi_4 / \phi_5 \text{ et } \phi_5 / \phi_5$$

Dans chacun de ces cas en effet le recouvrement entre les fonctions d'onde de deux seconds voisins présente un maximum au voisinage du carbone qui les sépare. Les intégrales entre seconds voisins n'ont été calculées que pour les potentiels créés par les distributions de charge au voisinage des sites métalloïdiques et non pour les potentiels des ions titane.

2) Choix des fonctions d'onde et des potentiels.

Pour les fonctions 3d du titane, nous avons successivement utilisé des fonctions dérivées de la règle de Slater, puis des fonctions self-consistantes qui ont été tirées de tables données par Löwdin (69), et qui correspondent à des développements en séries de fonctions exponentielles du type :

$$f(r) = r^3 \sum_i A_i \exp(-a_i r),$$

interpolées à partir des fonctions d'onde des ions Ca^+ et Cu^+ .

.../...

Tableau 15 : Eléments de matrice.

$$H_{11} = -4A_1 \cos \xi \cos \eta + 4A_2 (\cos \eta \cos \xi + \cos \xi \cos \xi)$$

$$H_{22} = -4A_1 \cos \eta \cos \xi + 4A_2 (\cos \xi \cos \xi + \cos \eta \cos \xi)$$

$$H_{33} = -4A_1 \cos \xi \cos \xi + 4A_2 (\cos \xi \cos \eta + \cos \xi \cos \eta)$$

$$H_{21} = H_{12} = -4A_3 \sin \xi \sin \xi$$

$$H_{23} = H_{32} = -4A_3 \sin \xi \sin \eta$$

$$H_{31} = H_{13} = -4A_3 \sin \eta \sin \xi$$

$$H_{14} = H_{41} = 0$$

$$H_{24} = H_{42} = -4A_6 \sin \eta \sin \xi$$

$$H_{34} = H_{43} = 4A_6 \sin \xi \sin \xi$$

$$H_{15} = H_{51} = -(8/3^{1/2}) A_6 \sin \xi \sin \eta$$

$$H_{25} = H_{52} = (4/3^{1/2}) A_6 \sin \eta \sin \xi$$

$$H_{35} = H_{53} = (4/3^{1/2}) A_6 \sin \xi \sin \xi$$

$$H_{44} = 4A_4 \cos \xi \cos \eta - 4A_5 (\cos \xi \cos \eta + \cos \xi \cos \xi) + 2I_1 (\cos 2\xi + \cos 2\eta)$$

$$H_{55} = -(4/3)(A_4 + 4A_5) \cos \xi \cos \eta + (4/3)(2A_4 - A_5) (\cos \eta \cos \xi + \cos \xi \cos \xi) + \\ + (2/3)[(3I_1 - 2I_2)(\cos 2\xi + \cos 2\eta) + 2(I_1 + I_2) \cos 2\xi]$$

$$H_{45} = H_{54} = (4/3^{1/2})(A_4 + A_5)(\cos \eta \cos \xi - \cos \xi \cos \xi) + (2/3^{1/2})(2I_2 - I_1)(\cos 2\eta - \cos 2\xi)$$

avec $\xi = \frac{1}{2} a k_x$

$\eta = \frac{1}{2} a k_y$

$\xi = \frac{1}{2} a k_z$

et :

$$A_1 = - \int \phi_1^* (x - \frac{a}{2}, y - \frac{a}{2}, z) (V - U) \phi_1 (x, y, z) dz$$

$$A_4 = \int \phi_4^* (x - \frac{a}{2}, y - \frac{a}{2}, z) (V - U) \phi_4 (x, y, z) dz$$

$$A_2 = + \int \phi_1^* (x, y - \frac{a}{2}, z - \frac{a}{2}) (V - U) \phi_1 (x, y, z) dz$$

$$A_5 = - \int \phi_4^* (x, y - \frac{a}{2}, z - \frac{a}{2}) (V - U) \phi_4 (x, y, z) dz$$

$$A_3 = + \int \phi_1^* (x - \frac{a}{2}, y, z - \frac{a}{2}) (V - U) \phi_1 (x, y, z) dz$$

$$A_6 = \int \phi_2 (x, y - \frac{a}{2}, z - \frac{a}{2}) (V - U) \phi_4 (x, y, z) dz$$

$$I_1 = \int \phi_4^* (x - \frac{a}{2}, y, z) (V - U) \phi_4 (x, y, z) dz$$

$$I_2 = \int \phi_4 (x - \frac{a}{2}, y, z) (V - U) \phi_{x_1 - z_2} (x, y, z) dz$$

$V(x, y, z)$: potentiel cristallin auquel sont soumis les électrons traités.
 $U(x, y, z)$: potentiel atomique pour les états 3d du titane (atome libre).

Un calcul préliminaire, qui avait été fait en utilisant les fonctions de Slater, nous avait conduit à des valeurs peut-être exagérées de la largeur de la bande d (8eV dans le cas du métal ramené à un réseau cfc). Ce résultat est attribuable au fait que la règle de Slater donne une valeur sans doute trop faible pour la charge effective dans le cas du titane ; les fonctions sont en conséquence trop étendues, aussi bien dans le cas du carbure que dans celui du métal qui aurait une maille de dimension tout à fait comparable.

Nous avons écrit la différence $(V(r)-U(r))$ sous la forme $\sum_i V(r-r_i) + \sum_j V'(r-r_j)$, la première sommation étant étendue aux sites titane, la seconde sommation aux sites carbone.

Les intégrales ont été étendues à tout l'espace où l'intégrant était supérieur à 1 % de sa valeur maximum.

Pour le potentiel créé par les ions métalliques ($\sum_i V_i$) nous nous sommes contentés, dans ce travail, du potentiel dérivé des fonctions de Slater (66) de la forme $(\frac{Z-s}{r})e^{-r}$, dans laquelle $(Z-s)$ est la charge effective. Nous avons en outre retranché à ce terme un terme constant de façon à annuler le potentiel au point milieu entre deux sites titane proches voisins.

Le potentiel ainsi choisi est identique à celui qu'ont utilisé Asdente et Friedel (70) pour leur calcul de structure de bandes du chrome. Nous avons à titre de vérification repris le calcul des différentes intégrales en substituant au potentiel ainsi choisi un potentiel self-consistant dérivé des orbitales de Löwdin. Les résultats trouvés diffèrent de moins de 15 %.

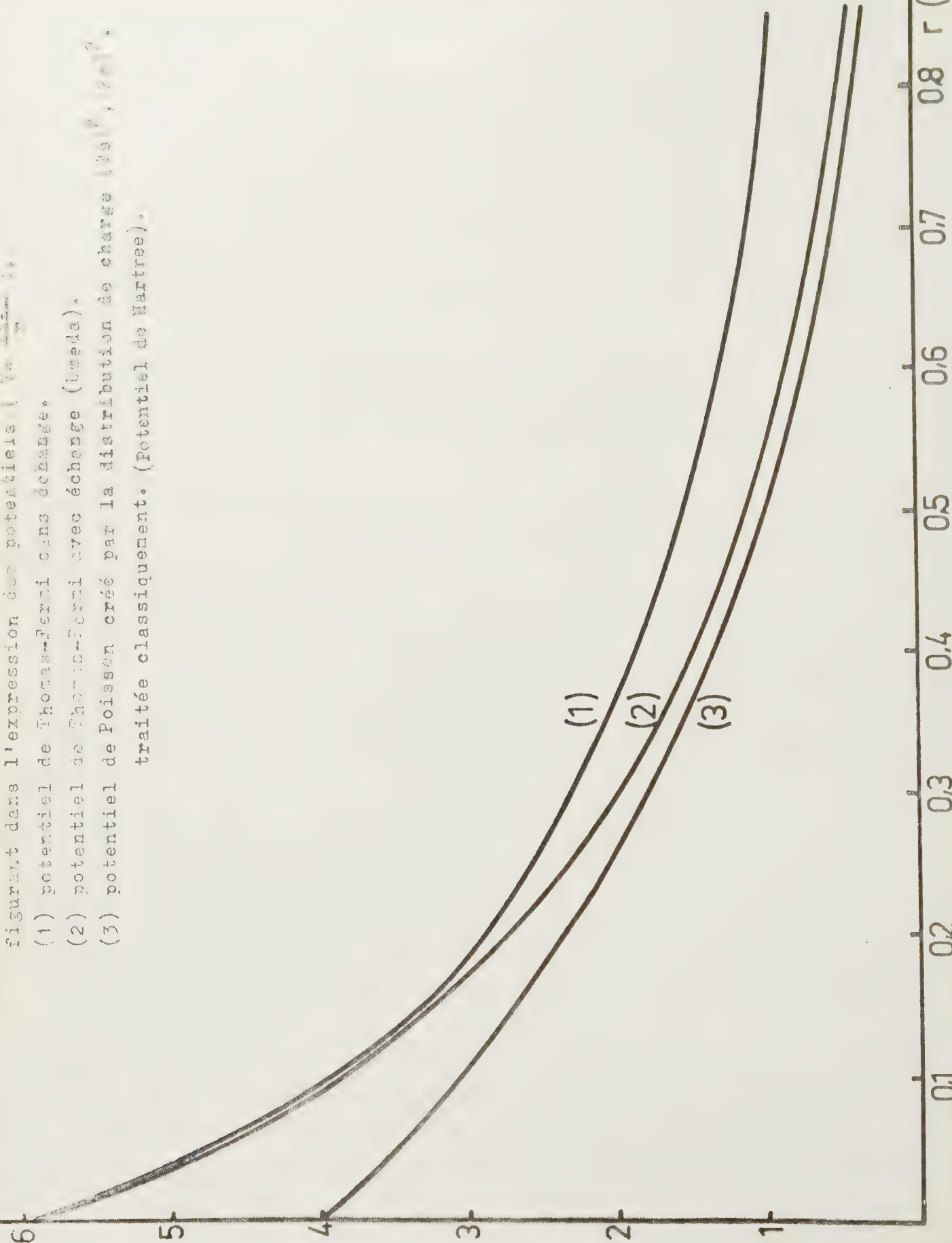
Pour les potentiels localisés sur les sites carbone ou azote ($\sum_j V'_j$), nous avons adopté des potentiels de Hartree calculés par Uméda (71) qui correspondent à une approximation de Thomas-Fermi, corrigée pour l'échange et calculée pour les atomes neutres.

.../...

q

Figure 16

Potentiele de l'atome neutre de carbone. q représente la charge
 figurant dans l'expression des potentiele $\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right)$.
 (1) potentiel de Thomas-Fermi sans échange.
 (2) potentiel de Thomas-Fermi avec échange (Uneda).
 (3) potentiel de Poisson créé par la distribution de charge (ρ_0, ρ_0') ,
 traitée classiquement. (Potentiel de Hartree).



On voit tout de suite le caractère arbitraire de ce choix, auquel on peut faire au moins un reproche, celui de ne pas être self-consistant. Néanmoins, il est probable, si l'on a une ionisation partielle des atomes de métalloïde, que le potentiel agissant effectivement sur les électrons 3d du titane soit encore plus élevé, et que les valeurs obtenues pour les intégrales A_i soient sous-estimées. Or, comme nous le verrons, une augmentation de ces valeurs ne doit pas modifier sensiblement le modèle de bandes auquel nous sommes conduits.

3) Résultats.

En conservant les notations introduites par Fletcher dans son article, nous donnons séparément les contributions des potentiels V et V' aux six intégrales A_i . Nous avons en outre calculé les deux constantes C_1 et C_2^* que nous n'avons dans le cas présent plus de raison d'égaliser surtout pour les intégrales créées par les potentiels des ions carbone.

Nous avons enfin indiqué la valeur des deux intégrales I_1 et I_2^{**} qui interviennent dans l'évaluation des interactions entre seconds voisins.

.../...

$$^* C_{1\text{ ou }2} = \langle \phi_n(r) / (\sum_j V_j) / \phi_n(r) \rangle \quad \begin{cases} C_1 & \text{pour } n = 1, 2, 3 \\ C_2 & n = 4, 5 \end{cases}$$

$$^{**} I_1 = \langle \phi_4(r) / (\sum_j V_j) / \phi_4(r-r_0) \rangle$$

$$I_2 = \langle \phi_4(r) / (\sum_j V_j) / \phi_{x^2-z^2}(r-r_0) \rangle$$

r_0 : vecteur (a, 0, 0)

$$\phi_{x^2-z^2}(r) = (15/16 \pi)^{1/2} (x^2 - z^2) f(r) / r^2$$

Tableau 16

1) Contribution des potentiels V_i (en eV)

$A_1 = 0,328$	$A_2 = 0,105$	$A_3 = 0,147$	$C_1 - C_2 = -0,257$
$A_4 = 0,273$	$A_5 = 0,019$	$A_6 = 0,145$	

2) Contribution des potentiels V'_i (en eV)

$A'_1 = 0,036$	$A'_2 = 0,009$	$A'_3 = 0,042$	$C'_1 - C'_2 = 1,88$
$A'_4 = 0,809$	$A'_5 = 0,006$	$A'_6 = 0,064$	$I'_1 \approx I'_2 = 0,36$

3) Somme des deux contributions (en eV)

$A_1 = 0,366$	$A_2 = 0,114$	$A_3 = 0,190$	$C_1 - C_2 = 1,62$
$A_4 = 1,082$	$A_5 = 0,025$	$A_6 = 0,209$	$I_1 \approx I_2 = 0,36$

Tableau 16bis

1) Contribution des potentiels V_i (en eV)

$A_1 = 0,337$	$A_2 = 0,110$	$A_3 = 0,154$	$C_1 - C_2 = -0,26$
$A_4 = 0,284$	$A_5 = 0,020$	$A_6 = 0,148$	

2) Contribution des potentiels V'_i (en eV)

$A'_1 = 0,046$	$A'_2 = 0,012$	$A'_3 = 0,054$	$C'_1 - C'_2 = 2,65$
$A'_4 = 1,052$	$A'_5 = 0,007$	$A'_6 = 0,082$	$I'_1 \approx I'_2 = 0,46$

3) Somme des deux contributions (en eV)

$A_1 = 0,383$	$A_2 = 0,121$	$A_3 = 0,208$	$C_1 - C_2 = 2,39$
$A_4 = 1,336$	$A_5 = 0,027$	$A_6 = 0,230$	$I_1 \approx I_2 = 0,46$

Le tableau 16 correspond aux valeurs trouvées pour le carbure, le tableau 16bis aux valeurs trouvées pour le nitrure. Celles-ci sont plus élevées car :

- 1°) la maille étant plus petite, les recouvrements d'orbitales 3d sont plus forts ;
- 2°) le potentiel créé par l'atome d'azote est plus élevé et plus étendu que celui que crée l'atome de carbone.

On notera surtout que tous les A'_1 , sauf A'_4 , sont faibles par rapport aux A_1 . Par contre A'_4 est très élevé, ainsi que la différence $(C'_2 - C'_1)$ et les intégrales I'_1 et I'_2 .

Les très fortes valeurs de A'_4 , $(C'_2 - C'_1)$ ont pour effet de séparer pratiquement les états d_ϵ et les états d_γ (1), tout au moins pour les états liants de la bande. Nous avons vérifié ce résultat dans le cas du carbure de titane. Sur les figures 17a et b nous avons porté la courbe donnant la densité d'états d en fonction de l'énergie, obtenue à partir du calcul précédent ; nous avons également porté la courbe correspondant à la répartition obtenue en annulant les éléments de matrice correspondant à une interaction entre états d_ϵ et d_γ (ce qui revient à écrire : $A_6 = 0$). On voit que pour les états liants de la bande, on peut considérer que l'on a, d'une part, des états d_γ fortement perturbés, constituant une bande d'une largeur d'environ 10 électrons-volts ; ces états sont probablement hybridés aux états 2p du métalloïde, la symétrie spatiale des fonctions d'onde correspondantes se prêtant très bien à une telle hybridation. Il est probable en outre que l'on ne peut plus, dans le cas présent, négliger leur hybridation avec les états 4s du métal.

Les états d_ϵ au contraire subsistent sous la forme d'une bande

.../...

(1) Les états d_ϵ sont les trois états d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} ; les états d_γ les deux autres états $d(d^2_{x^2-y^2}$ et $d^2_{3z^2-r^2})$.

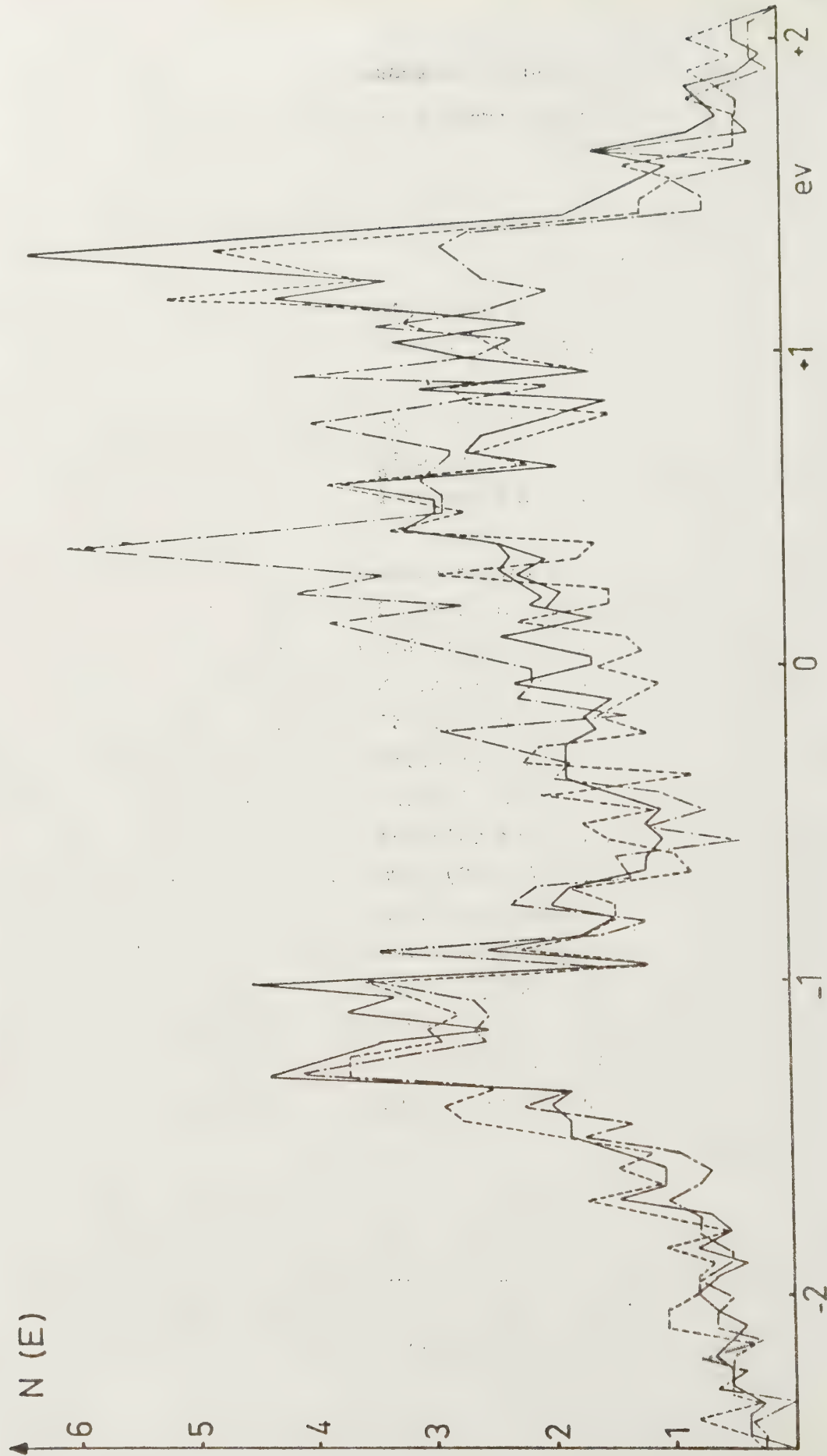
FIGURE 17a : densité d'états dans la bande 3d pour TiC, exprimée en états par électron-volt et par atome.

Courbe en traits pleins: $A_6 \neq 0$

Courbe ponctuée: $A_6 \neq 0; I_1 = I_2 = 0$

Courbe en tirets: $A_6 = 0$

(les courbes ont été limitées à la partie contenue dans le champ de la figure: -2eV, +2eV).



relativement étroite (2 à 3 eV), qui impose sa forme à la bande totale correspondant à l'ensemble des états d . Du fait de la symétrie spatiale de ces états, les potentiels dus aux distributions de charge autour des atomes de métalloïde ont peu d'effet sur eux : c'est bien ce qu'indique la faible valeur des intégrales $A'_1 - A'_2 - A'_3$. On voit donc que les états d_π assurent la liaison métal-métal et que la forme de la bande correspondante ne doit pas dépendre de la présence d'atomes de métalloïde dans le réseau.

Nous avons en outre porté sur les figures 18a et b les courbes de densité d'états pour un réseau cubique faces centrées hypothétique, constitué d'atomes de titane, de paramètre égal à celui du carbure, obtenues d'une part en tenant compte des éléments ^{de valence} entre états d_π et d_γ ($A_6 = 0,209$ eV), d'autre part en les négligeant ($A_6 = 0$). On voit que dans ce cas il n'est plus possible de séparer les deux types d'états, qui sont fortement hybridés. A titre de remarque, notons que la courbe obtenue pour $A_6 = 0,209$ eV s'apparente nettement à celle donnée par Koster (72), pour les métaux CFC.

L'ensemble de ces remarques peut constituer une justification du calcul qui a été présenté ici ; en effet, en raison de la séparation des états d_π et d_γ dans la partie liante de la bande, l'approximation des liaisons fortes doit pouvoir être utilisée dans ce cas, car la forte valeur de A'_4 ne concerne que les états d_γ , et la forme générale de la bande d dans la région qui nous intéresse ne dépend pas beaucoup de ces derniers.

La distribution des états qui a été trouvée dans le cas du carbure présente un large minimum entre 4 et 5 électrons par atome dans la bande d . Nous retrouvons ainsi les résultats des chapitres I et V à condition d'admettre que le carbone cède 2 électrons environ à la bande d du métal.

Dans le cas du nitrure (figure 19), du fait des valeurs plus

.../...

FIGURE 17b | densité d'états dans la bande 3d pour TiO , exprimée en états par électron -volt et

par atome. $A_6=0$.

Courbe en traits pleins: états ϵ

Courbe en ponctué: états γ

(pour les états , la courbe a été limitée à la partie contenue dans le champ de la figure: -2eV, +2eV)

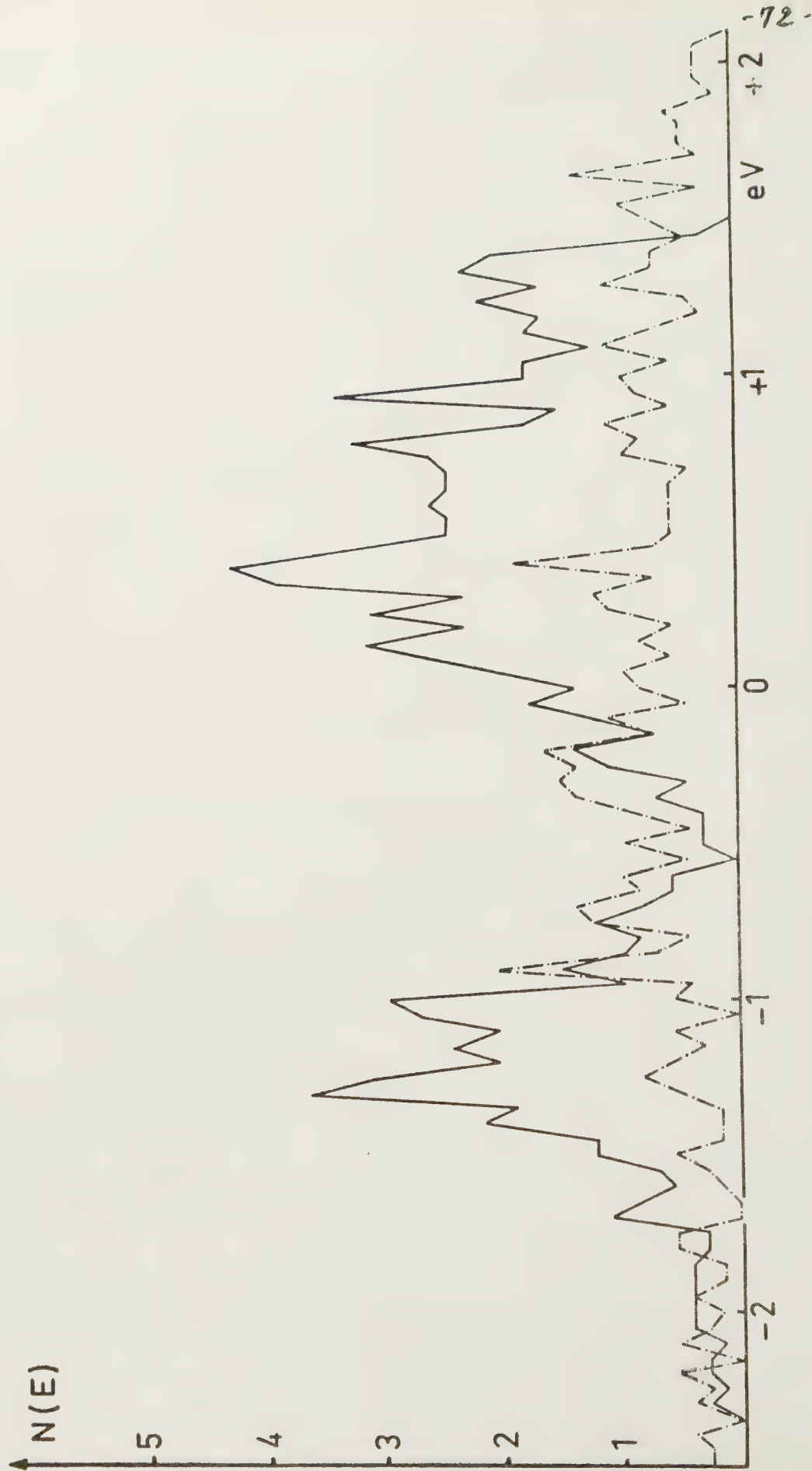


FIGURE 18a: Densité d'états dans la bande β d pour Ti cfc. hypothétique, exprimée en états par électron-volt et par atome.

Courbe pleine: $A_6 \neq 0$

Courbe en tirets: $A_6 = 0$



FIGURE 18b: Densité d'états dans la bande d pour Ti cfc. hypothétique, exprimée en états par
 électron-volt et par atome. $A_6 = 0$
 Courbe en traits pleins : états ε
 Courbe en ponctués : états γ

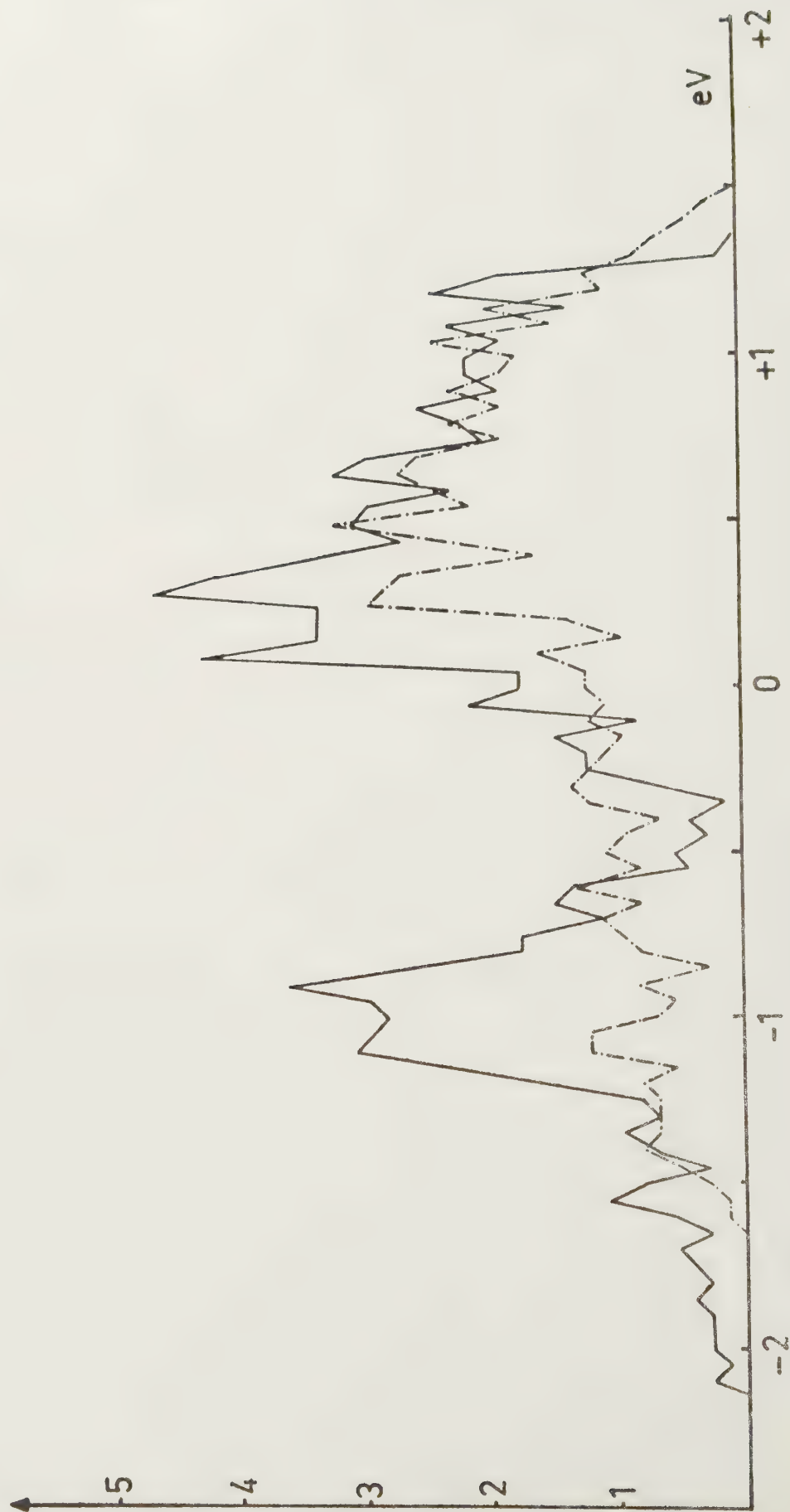
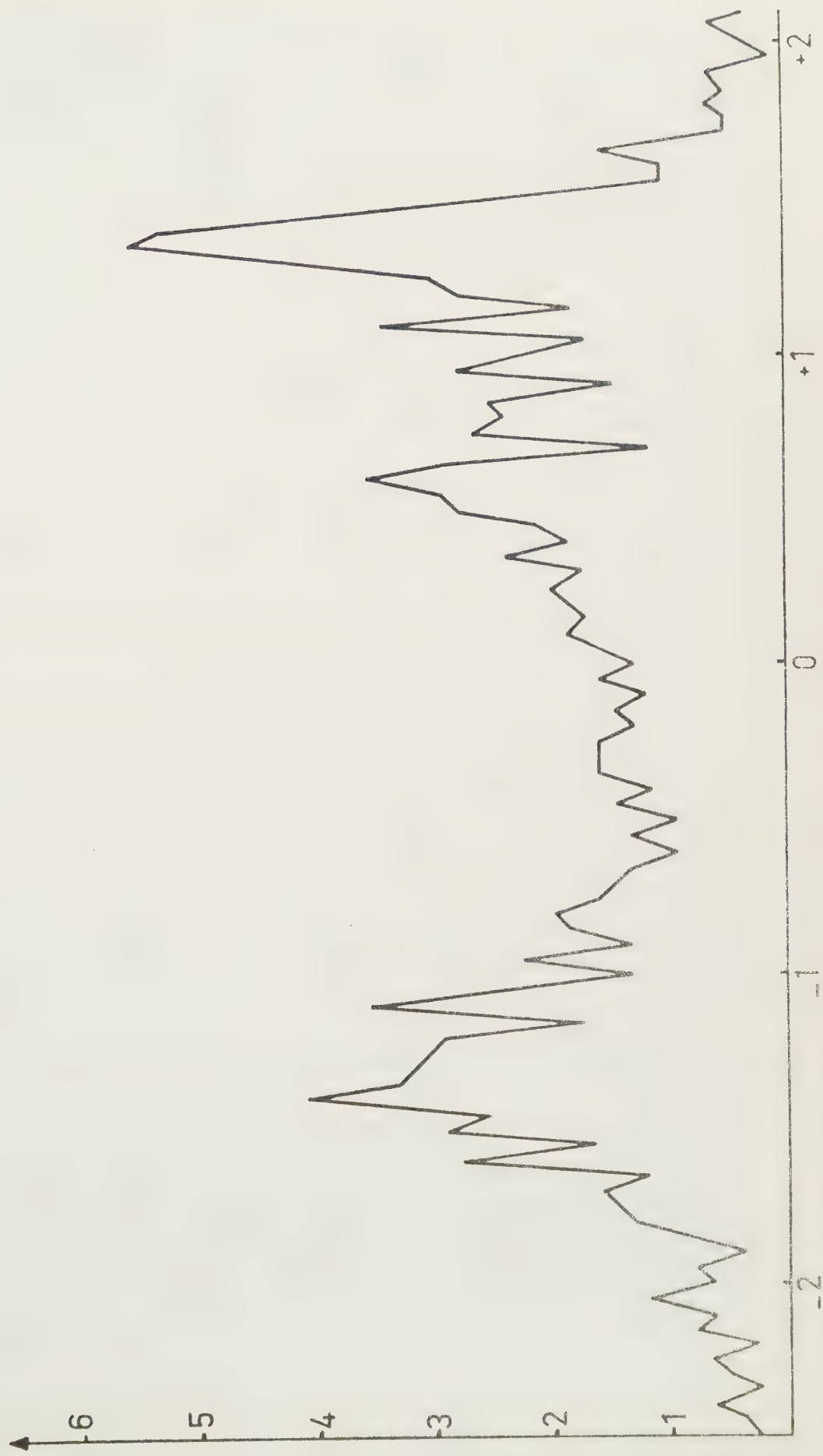


FIGURE 19: Densité d'états dans la bande 3d pour TiN, exprimée en états par électron-volt et par atome ; $A_6 \neq 0$
(la courbe a été limitée à la partie contenue dans le champ de la figure).



élevées de A'_4 et de $C'_1 - C'_2$, les états d_r sont décalés vers les basses énergies. Cette stabilisation supplémentaire peut justifier du point de vue énergétique que le nombre d'électrons transférés dans la bande d du métal soit plus élevé pour les nitrures que pour les carbures. Il ne faut voir dans ce résultat qu'une indication qualitative ; mais il est intéressant de constater qu'il s'accorde bien avec les résultats annoncés aux chapitres I et V.

* *
*

4) - Avant de clore ce chapitre, il convient de citer un travail récent dû à Ern (52) qui a calculé par la méthode APW la structure de bandes de TiC, TiN et TiO. Ses résultats confirment que :

- a) Les états (2s) du métalloïde sont séparés et interviennent peu dans la liaison. Ils sont toutefois assez fortement hybridés dans le cas du carbure.
- b) Les états (4s) du métal sont déstabilisés du fait des interactions (2s-4s). Ses résultats montrent en outre que :
- c) Dans le cas du carbure, la liaison est assurée par des électrons qui occupent une vaste bande de 16 états dérivant surtout des états (2p) et (3d) ; un minimum sépare les six états d'énergie la plus basse (occupés) des états d'énergie supérieure (inoccupés). L'étude de Ern montre en outre que le nombre d'états de symétrie (3d) est notablement supérieur à 2 (nombre qui correspondrait à la configuration $(3d)^2(4s)^2$ de l'atome libre), et qu'en outre la charge électronique totale contenue dans les "sphères titane" est sensiblement accrue (figures 20a et b, et tableau 17).

Ces résultats semblent donc confirmer le caractère (3d) des états occupés de la bande, ce qui doit entraîner, par rapport au métal, un accroissement de l'énergie de la liaison métal-métal, qui est principalement assurée par les électrons (3d) ; mais en outre, de l'importance simultanée du caractère (3d) dans les sphères titane et (2p) dans les sphères carbone, on peut conclure que la liaison doit avoir un caractère covalent très important.

.../...

Si donc les calculs de Ern conduisent à abandonner un modèle trop directement inspiré de celui que Mott a donné pour les métaux de transition, et si en particulier les mélanges très importants entre bandes ne permettent plus de supposer l'existence d'une bande où les électrons ont une grande mobilité, il paraît licite de supposer l'existence d'une forte population dérivant des états (3d) du métal, à condition d'admettre que les états correspondants présentent un fort caractère (2p) au voisinage des sites carbone.

- d) Pour TiN, au contraire, il semble qu'il y ait prédominance des états (2p) avec un caractère ionique non négligeable. Il semble donc que pour les nitrures un modèle qui mette uniquement l'accent sur la liaison métal-métal soit assez inexact.

Ces conclusions devraient pouvoir être généralisées à l'ensemble de la famille des composés interstitiels. Un modèle "métallique (d)" sera d'autant plus valable que le potentiel d'ionisation du métalloïde est plus faible et l'énergie de liaison des électrons d du métal plus grande.

- a) Pour un métal donné, le caractère métallique de la liaison doit donc croître le long de la série :

oxyde, nitrure, carbure, borure, hydruure

où les composés interstitiels sont classés par valeurs croissantes du potentiel d'ionisation du métalloïde. Pour les oxydes, le caractère ionique du composé ne fait pas de doute, en raison de la forte électronégativité de l'oxygène. Ce caractère doit subsister au moins partiellement dans le cas des nitrures, puis s'inverser au cours de la série.

- b) De même, si l'on prend des composés d'un type donné, hydruures par exemple, le caractère purement métallique de la liaison ne fait pas de doute pour les métaux dont les couches d sont les plus stables (palladium par exemple) ; il est au contraire mis en question pour les premiers termes de chaque série (yttrium, lanthane par exemple).
- .../...

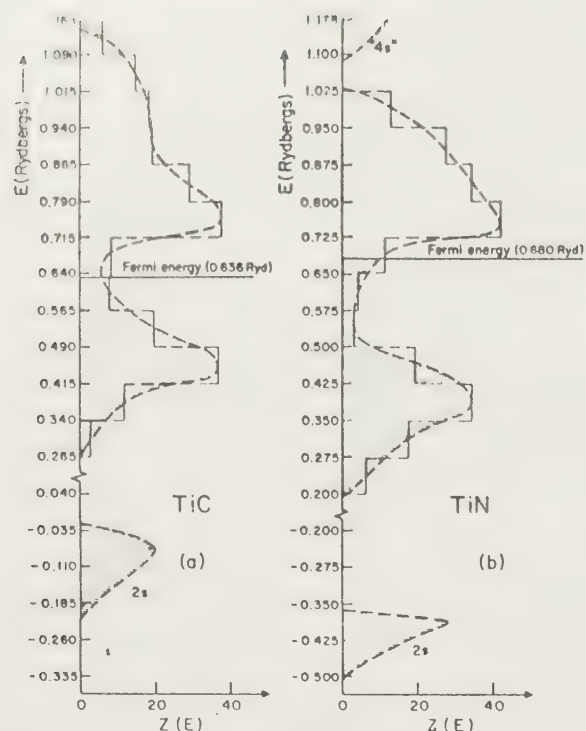


Fig. 20 a. Density-of-states histograms (spin included) for (a) TiC, (b) TiN, in electrons per primitive cell $\times$ Ry. Broken line schematic.

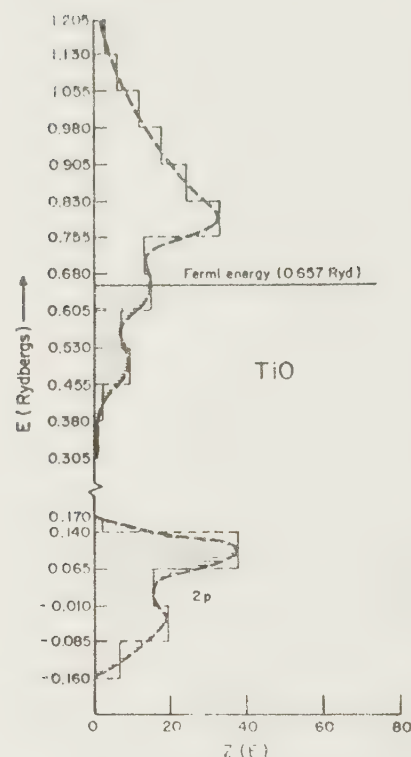


Fig. 20 b. Density-of-states histogram (spin included) for TiO (electrons/primitive cell $\times$ Ry). 2s band omitted.

TABLEAU 17. Number of valence electrons in the APW spheres and in the intermediate region in the Wigner-Seitz cell. "Valence" includes 2s states for the nonmetal spheres. The states are labeled following the atomic notation according to l and the number of nodes of the radial part of the wave function in a given sphere. "Bands" refer to the charge distribution given by the average on the occupied states at the 32 points in the full zone (Table III). Atomic or ionic refers to the valence electrons of the free atom or ion in the same spherical volume for the configurations Ti: $(3d)^2(4s)^2$, C: $(2s)^2(2p)^2$, N: $(2s)^2(2p)^3$, Ti^+ : $(3d)^2(4s)$, and O^- : $(2s)^2(2p)^6$.

TiC						TiN						TiO					
In Ti sphere			In C sphere			In Ti sphere			In N sphere			In Ti^+ sphere			In O^- sphere		
state	bands	atomic	state	bands	atomic	state	bands	atomic	state	bands	atomic	state	bands	ionic	state	bands	ionic
3d	2.36	1.78	2s	1.19	1.44	3d	1.90	1.78	2s	1.51	1.61	3d	1.78	1.80	2s	1.54	1.69
4s	0.17	0.32	2p	1.81	1.26	4s	0.14	0.32	2p	3.20	2.21	4s	0.16	0.21	2p	3.70	3.59
4p	0.26	...	3d	0.02	...	4p	0.27	...	3d	0.02	...	4p	0.36	...	3d	0.03	...
4f	0.03	...				4f	0.05	...				4f	0.09	...			
	2.82	2.10		3.02	2.70		2.36	2.10		4.73	3.82		2.39	2.01		5.27	5.22
In plane waves: 2.16						In plane waves: 1.90						In plane waves: 2.31					
													2.86*			5.45*	

* After the charge superposition procedure previously described. Obtained by subtracting from the total superposed charge, the 1s atomic core charge in the O^- sphere, and the atomic core up to 3p (17.93 electrons) in the Ti^+ sphere. The core states are considered to be localized in the spheres.

- c) Ce caractère doit au contraire s'atténuer lorsque la présence d'atomes interstitiels conduit à une forte distorsion du réseau métallique, réduisant ainsi l'importance des liaisons directes entre atomes de métal. Il faudra donc être prudent lorsque l'on cherchera à étendre les modèles précédents aux composés du soufre, du phosphore et du silicium, que leurs propriétés apparentent aux composés de l'oxygène, de l'azote et du carbone.

CHAPITRE VII

Il convient à présent de chercher à arbitrer entre les divers modèles que nous avons présentés, par une confrontation plus serrée avec les résultats expérimentaux.

1. Cristallographie

Nous avons déjà souligné le caractère interstitiel indéniable des composés étudiés.

Notons que, si l'on considère les paramètres des mailles des composés effectivement observés, en se limitant à ceux dont la structure est du type NaCl, on s'aperçoit, à condition de prendre pour rayon du métal la demi-distance entre plus proches voisins dans la phase métallique cfc. (1), que ces paramètres correspondent également assez bien à ceux que l'on obtiendrait à partir d'un empilement de sphères où le contact serait uniquement assuré entre le métal et le métalloïde.

Sur le tableau apparaissent simultanément les paramètres calculés :

- 1°) à partir d'un empilement de sphères métalliques en contact ($a/2$ CFC)
- 2°) à partir d'un empilement où le contact se produit entre des sphères métal et des sphères carbone ou azote.

.../...

(1) Si cette phase n'est pas stable, on calcule le rayon à partir d'une phase cfc dont on choisit le paramètre de façon à obtenir une valeur du volume atomique identique à celle que l'on observe pour la phase existante.

TABLEAU 18

	r_F^*	$a/2_{CFC}$	Carbure		Nitrure	
			$a/2$ calculé	$a/2$ observé	$a/2$ calculé	$a/2$ observé
Ti	1,62	2,07	2,237	2,16	2,167	2,09
Zr	1,71	2,19	2,32	2,34	2,25	2,28
Hf	1,76	2,25	2,365	2,32	2,295	-
V	1,52	1,94	2,145	2,08	2,075	2,065
Nb	1,63	2,08	2,245	2,23	2,175	2,195
Ta	1,64	2,10	2,255	2,23	2,185	-
Cr	1,42	1,82			1,985	2,07
Th	1,99	2,52	2,57	2,67	2,50	2,60
U	1,71	2,19	2,32	2,475	2,25	2,44
Pu $_{\alpha}$	1,69	2,16	2,30	2,49	2,23	2,45
Pu $_{\epsilon}$	1,75	2,24	2,355		2,285	
Pu $_{\delta}$	1,82	2,33	2,42		2,35	

* r_F représente le rayon de Friedel.

Les valeurs observées sont intermédiaires entre celles que l'on calculerait par chacune des deux méthodes, mais se rapprochent davantage de celles qui correspondent au modèle covalent.

Ce résultat constitue une indication en faveur de l'hypothèse selon laquelle le métalloïde pourrait conserver son individualité dans les carbures ou les nitrures, de façon à créer des liaisons localisées avec le métal.

2. Densité d'états

Pour l'ensemble des modèles, la courbe de densité d'états présente un minimum marqué pour un nombre d'électrons de valence voisin de 8, et en outre les états situés au delà de ce minimum sont essentiellement des états (d). Les modèles divergent au contraire en ce qui concerne la nature des états situés au-dessous de ce minimum (états hybrides p-d pour le modèle de Bilz, états de caractère essentiellement d pour le modèle "de transition". On devrait donc s'attendre dans la première interprétation à observer pour les composés comme ScC, qui ne présentent que 7 électrons de valence par atome métallique, des densités peut-être plus faibles que celles que l'on rencontre pour les composés ayant un nombre d'électrons de valence élevé (composés du vanadium et du tantale (voir fig. 15b)). Les résultats expérimentaux présentés au chapitre III, montrent que ce n'est pas le cas. On est donc tenté de conclure en faveur du modèle de transition, mais il n'est pas possible de trancher avec certitude : si l'on se reporte à la figure 15 on constate que le modèle de Bilz surestime la densité d'états pour $n_v > 9$ (états d), plutôt qu'il ne la sous-estime pour $n_v \approx 7$ (états "co-valents").

Si nous cherchons à établir une corrélation quantitative entre les mesures de chaleur spécifique, les mesures de susceptibilité magnétique et les résultats de notre calcul, deux constatations peuvent être faites :

. .../...

TABLEAU 19

	n_V	γ ($10^{-3} \text{ J/OK}^2 \text{ mole}$)	$n(E_F) \gamma$ (1)
ScC	7	6	2,7
TiC	8	0,51	0,23
VC _{0,84}	9	3,0	1,3
TaC	9	3,2	1,44
LaN	8	3,5	1,7
TiN	9	2,5	1,0
VN	10	4,5	2,1

TABLEAU 20

	n_V	χ (10^{-6} uem/mole)	$n(E_F) \chi$ (1)	$\beta = \frac{n(E_F) \chi}{n(E_F) \gamma}$
ScC	7	-	-	-
TiC	8	+ 7,8	0,53	2,3
VC _{0,8}	9	+ 28	1,15	0,88
ZrC	8	- 13	0,22	-
NbC	9	+ 23	1,33	-
TaC	9	+ 20	1,55	1,11
TiN	9	+ 38	1,46	1,5
VN	10	+130	4,45	2,1
ZrN	9	+ 22 (2)	1,3	-
NbN(3)	10	+ 17 (+31 (2))	1,15 (1,58)	-
TaN(3)	10	+ 10 (+25 (2))	1,24 (1,71)	-

(1) en états par eV pour l'ensemble des états de spin - (2) Bittner et Goretzki - (3) phases non cubiques.

a) Encore n'est pas toujours parfait entre les valeurs de la densité d'états calculées de γ et de χ . Nous avons porté dans le tableau 20 le facteur $\beta = \frac{n(E_F)\chi}{n(E_F)\gamma}$. On remarquera en particulier la valeur trouvée pour $VC_{0,8}$ qui est inférieure à 1. Pour $TiC_{0,55}$ au contraire, on trouve un facteur égal à 5,8, plus faible que celui que nous avons annoncé au chapitre I, mais qui demeure encore anormalement élevé.

Ces résultats peuvent peut-être s'interpréter par une étude du paramagnétisme orbital et du diamagnétisme des électrons d et 2p. On comprend mal toutefois pourquoi ces termes varieraient fortement d'un composé à l'autre. Une étude menant de front trois types de mesures (chaleur spécifique, susceptibilité magnétique et résonance magnétique nucléaire) devrait permettre d'éclairer ce point. Elle a été partiellement entreprise par Rossier pour les carbures de vanadium et de niobium (75).

A ces remarques près, nos mesures complètent et précisent les résultats déjà annoncés :

- minimum de la densité d'états pour une concentration d'environ 8 électrons par atome métallique pour les carbures, minimum déplacé vers la gauche de la classification périodique dans le cas des nitrures, d'une demi colonne environ.
- existence, de part et d'autre, de densités d'états assez élevées, de l'ordre de 2 états par électron-volt et par atome pour l'ensemble des états de Spin.

b) Ces valeurs sont toutefois sensiblement plus faibles que celles qui apparaissent dans le modèle que nous avons donné, et plus faibles également, d'un facteur 2 environ, que celles qui sont bien connues pour les métaux de transition de part et d'autre du minimum correspondant aux métaux du groupe VI. Ce résultat montre donc que la largeur de la bande calculée dans l'approximation des liaisons fortes - ou tout au moins celle de la

^{dr}
bande - a été fortement sous-estimée ; à cet égard, il est assez rassurant de constater que la largeur de bande trouvée pour le titane cfc (hypothétique) est également inférieure (par un facteur comparable) aux largeurs de bandes que donnent l'expérience et les calculs récents (73,74) pour les premiers éléments de transition.

Il est en outre possible que la présence d'atomes interstitiels dans le réseau provoque également un élargissement de la bande bien plus considérable que celui qui apparaît dans le calcul du chapitre VI.

L'accord est par contre meilleur avec les calculs de Ern qui prévoit un ordre de grandeur correct pour les densités d'états.

3. Propriétés de transport.

Le modèle de Bilz a été utilisé par de nombreux expérimentateurs pour expliquer les propriétés de conduction des composés interstitiels, et en particulier l'inversion du signe du coefficient de Hall lorsque l'on achève de remplir la bande de valence correspondant à la liaison métal-interstitiel, et que l'on commence à remplir la bande de conductibilité correspondant à la liaison métal-métal. Piper [31] en faisant l'hypothèse d'une bande de conduction isotrope et parabolique dont les électrons sont beaucoup plus mobiles que les trous de la bande de valence, et en supposant en outre un modèle rigide pour l'ensemble des carbures et des carbo-nitrures des groupes IV et V a cherché à estimer le nombre de porteurs négatifs, leur masse effective, et de là, la position du niveau de Fermi par rapport au bas de la bande. Il a obtenu ainsi une valeur du rapport $\frac{m}{m^*}$ de l'ordre de 7 et situé le niveau de Fermi 0,1 eV, 0,9 eV et 1,5 eV au-dessus du bas de bande pour TiC, NbC et NbN respectivement. En outre les expériences de Piper sur la dépendance en température du coefficient de Hall semblent indiquer avec une bonne certitude l'existence d'une limite de bande très voisine du niveau de Fermi dans le cas de TiC.

.../...

* les travaux de Veyssié sur les nitrures de terres rares semblent indiquer une très faible valeur du nombre d'onde au niveau de Fermi [77].

On peut faire des hypothèses analogues pour le pouvoir thermoélectrique [78]. On sait en effet que dans le cas d'un modèle à une seule bande (on néglige les porteurs positifs de la bande de valence), le pouvoir thermoélectrique est donné par une expression du type :

$$S = +\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \frac{x}{\zeta}$$

ζ : énergie de Fermi

x : constante dépendant de la masse effective.

Pour le carbure de titane, on a 8 électrons par site métallique ; le nombre d'états occupés dans la bande "de conductibilité" est faible ; le pouvoir thermoélectrique négatif est fort. Pour le nitrure de niobium au contraire, le nombre d'états occupés est grand et le pouvoir thermoélectrique petit.

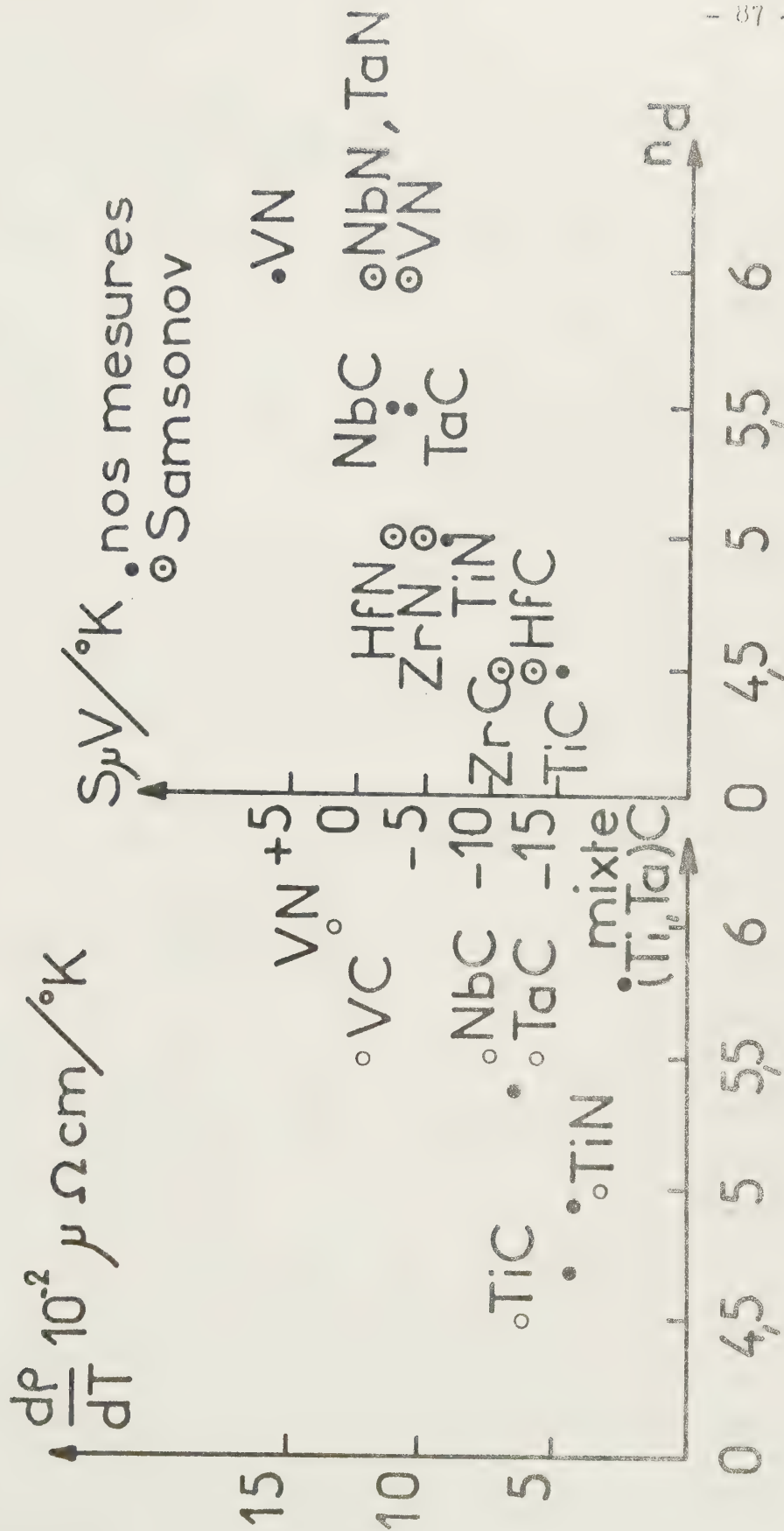
De telles hypothèses sont très discutables lorsqu'elles se rapportent à des électrons de caractère d, et c'est le cas dans le modèle de Bilz. Remarquons toutefois que Piper pense davantage à une bande (s), les états (d) non hybridés aux électrons (2p) se trouvant reportés, selon lui, à quelques électrons-volts au-dessus du niveau de Fermi. Mais ces hypothèses ne nous semblent en accord ni avec les valeurs trouvées pour la densité d'états, ni avec le signe du déplacement de Knight.

Notons en outre la valeur fortement négative du pouvoir thermoélectrique du carbure de scandium, qui est en contradiction avec les prédictions du modèle précédent.

* *
*
* *

Notre intention était davantage de chercher à étendre aux carbures et aux nitrures les résultats de Mott relatifs aux métaux de transition [79].

En ce qui concerne la résistivité par exemple, on sait que dans le modèle de Mott cette grandeur est grossièrement proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi dans la bande d. Guidés par cette idée, nous avons porté sur la figure (21) l'ensemble des valeurs des coefficients de résistivité en fonction du nombre présumé d'électrons dans la bande d, en tenant compte de nos hypothèses, un peu différentes de celles



de Dompney. L'allure générale de cette figure suggère encore la présence d'un minimum de la densité d'états pour des concentrations électroniques intermédiaires entre TiO et TaO , dans la mesure où l'on est conduit à adopter un modèle de bandes analogue à celui des métaux de transition.

Une interprétation analogue peut être donnée pour le pouvoir thermoélectrique. Nous avons porté sur la figure (22) les valeurs de cette grandeur, en fonction du nombre supposé d'électrons dans la bande d , correspondant aux mêmes hypothèses que précédemment. L'allure générale de la variation observée (croissance du pouvoir thermoélectrique entre 4,5 et 6,5 électrons par atome), correspond à celle que l'on aurait au voisinage d'un minimum du nombre d'états au niveau de Fermi. Mais les valeurs doivent être diminuées de $8 \mu V/^{\circ}K$ environ de façon à pouvoir être accordées à une courbe de densités d'états hypothétique, déduite des mesures de résistivité et de susceptibilité magnétique. De toute façon il est fort peu probable que la relation :

$$S = - \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \cdot \frac{d \log(N(E))}{dE} \Big|_{E_F} \quad (80)$$

soit vérifiée de manière satisfaisante lorsque $N(E_F)$, densité d'états au niveau de Fermi dans la bande d , est faible.

Pour le coefficient de Hall par contre, aucune interprétation simple ne peut être donnée. Il ne faut toutefois pas s'en étonner, si l'on se souvient que c'est également le cas pour les métaux de transition eux-mêmes.

4. Conclusions.

Des remarques précédentes, il apparaît donc qu'il est difficile de trancher d'une manière radicale entre le modèle de Bilz et le modèle "de transition", l'élément le plus positif en faveur de ce dernier demeurant le caractère interstitiel indéniable de ces composés.

Comme nous l'avons montré, il est peut être possible de les réconcilier en partie à travers le travail de Ern. Les remarques de ce chapitre montrent de toutes façons qu'il faut tempérer le modèle de transition pour tenir compte des faits essentiels suivants :

- 1°) densité d'états plus faibles (bandes plus larges) pour les composés que pour les métaux.
- 2°) forte hybridation (d, 2p).
- 3°) faible densité pour les états (S) du métal.

Dans ces conditions le modèle covalent et le modèle de transition se distinguent essentiellement par la nature des états occupés de la bande : états (d) avec hybridation partielle (2p) pour le modèle de transition, participation égale des états du métal et du métalloïde pour le modèle covalent.

5. Les composés sous-stoechiométriques

Dans la discussion précédente, nous nous sommes volontairement limités aux composés stoechiométriques. De nombreux auteurs ont cherché à inclure dans un schéma unique composés stoechiométriques et non stoechiométriques en utilisant un modèle de bandes rigides. C'était d'ailleurs l'idée que nous avons adoptée au départ.

C'est ainsi que Denker [81] à partir du modèle de Bilz, a pu donner une interprétation des corrélations qui existent entre concentration électronique et limite inférieure de la concentration en lacunes interstitielles pour l'oxyde, le nitrure et le carbure de titane (cette limite correspondrait à une concentration optimum de 8 électrons par atome métallique).

Notons toutefois que dans le cas d'un modèle du type précédent, on peut douter sérieusement de la validité d'un modèle rigide dès que le nombre de lacunes dépasse quelques pour cent, l'absence d'un atome interstitiel devant entraîner à la fois celle de ses électrons de valence, et celle des états correspondants (2s, 2p), et par conséquent la disparition des états de bande qui en dérivent.

Dans l'hypothèse d'une structure de bandes où dominent les états d, au contraire, on ne rencontre pas cette difficulté. Nous avons cherché, dans une étude préliminaire à inclure les composés qui présentent des lacunes du sous-réseau interstitiel dans le même modèle que les composés stoechiométriques. Cela nous a permis d'interpréter un certain nombre de résultats expérimentaux :

- a) susceptibilités magnétiques des carbures et nitrures sous-stoechiométriques. Nous avons porté sur la figure 23 les valeurs de la susceptibilité magnétique (corrigée du diamagnétisme des couches ioniques profondes) pour l'ensemble des carbures et des nitrures sous-stoechiométriques en fonction de n_d , nombre d'électrons par atome de métal dans la bande d, calculé en faisant l'hypothèse que chaque atome de carbone possède 2 électrons à cette bande, et chaque atome d'azote 2,5 électrons. On peut constater, qu'à l'exception près de VC_{1-x} ,

l'ensemble des résultats semble grossièrement s'ordonner dans une description unique de la structure de bandes.

- b) variation du coefficient de résistivité $\frac{d\rho}{dT}$ avec la stœchiométrie. Pour le carbure de titane TiC_{1-x} le modèle de transition prévoit la croissance de $\frac{d\rho}{dT}$ avec x . Cette croissance est bien observée, avec en outre une proportionnalité entre $\frac{d\rho}{dT}$ et T . Pour TaC_{1-x} , au contraire, $\frac{d\rho}{dT}$ décroît lorsque x croît, ce qui est encore conforme au modèle précédent.
- c) le carbure d'yttrium : les valeurs élevées de T , χ_p et $\frac{d\rho}{dT}$ pour le carbure d'yttrium sont également en accord avec le modèle de transition.
- d) les sous-carbures hexagonaux M_2C . Si l'on transpose aux carbures M_2C les hypothèses précédentes, on doit s'attendre à observer un minimum de $n(E_F)$ au voisinage de la 5ème colonne du tableau périodique (V_2C , Nb_2C). Ce résultat a été confirmé par Caudron [82] à partir des mesures de chaleur spécifique : la valeur de T mesurée pour Nb_2C est beaucoup plus faible que pour Mo_2C ; elle est également plus faible que les valeurs qui sont connues pour les métaux de la 5ème colonne et pour leurs carbures cfc. Des remarques analogues peuvent être faites pour V_2C .

Il faut toutefois noter quelques comportements anormaux :

- a) pour le carbure de vanadium, nous avons déjà noté la croissance de χ_p avec x ; les mesures de chaleur spécifique montrent en outre que T ne décroît pas non plus.
- b) pour le carbure de titane, la chaleur spécifique électronique croît assez lentement en fonction de x . Or les hypothèses précédentes nous donnent pour $TiC_{0,55}$ une population de la bande d peu différente de celle de SoC .

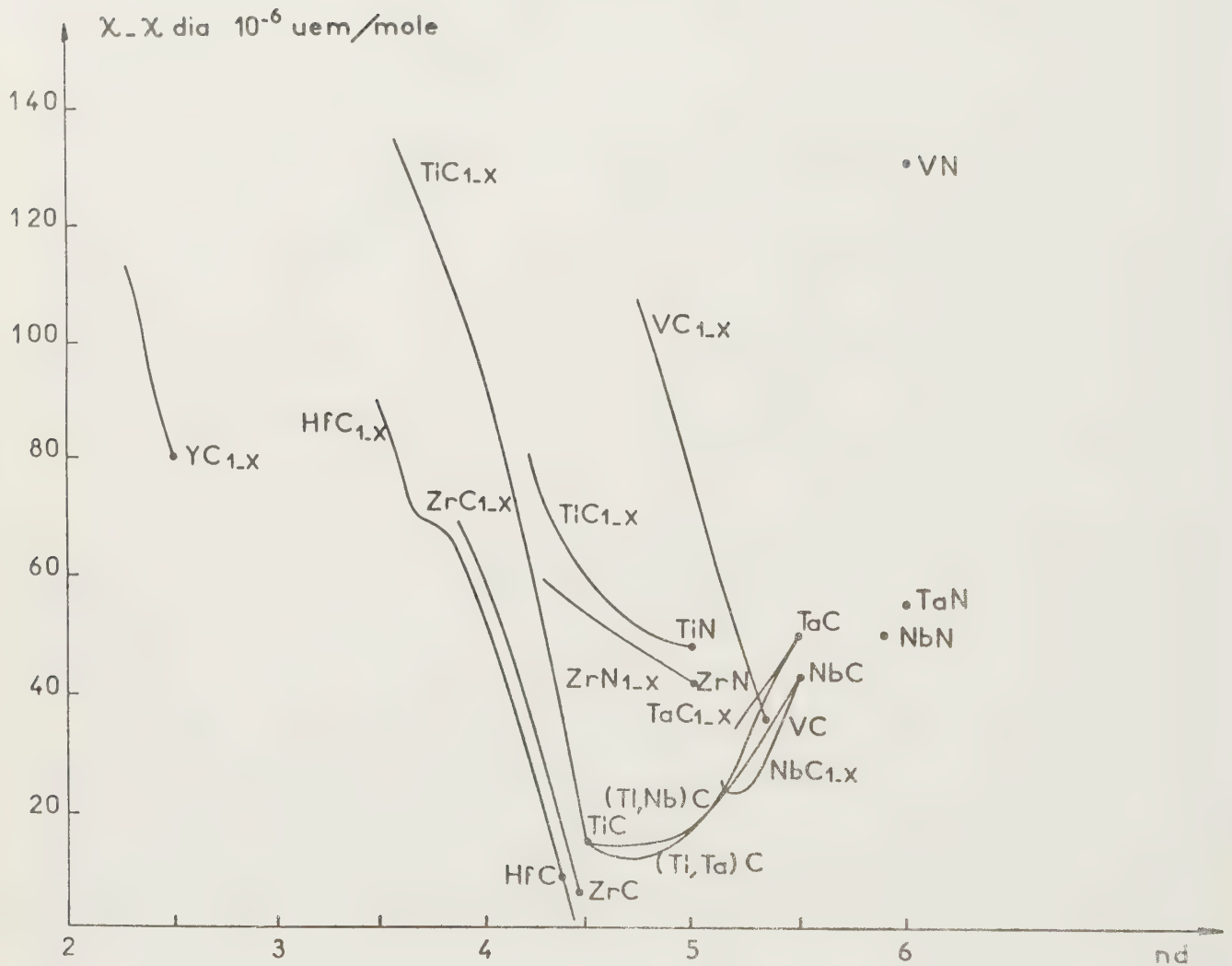


Fig. 23 - Susceptibilité magnétique, corrigée du diamagnétisme des couches profondes, en fonction du nombre présumé d'électrons dans la bande d .

En outre, si les mesures de résistivité sont en bon accord avec le modèle de transition, il est par contre difficile d'expliquer les variations du pouvoir thermoélectrique.

- c) Notons enfin surtout les résultats de Rossier (RMN, 75) qui posent des problèmes de distribution spatiale des électrons dans les composés non stoechiométriques.

Toutes ces remarques soulignent encore qu'il convient d'être fort prudent, et que l'hypothèse qui consiste à inclure dans un même modèle rigide métaux de transition et composés interstitiels ne constitue qu'une approximation grossière.

Si l'on désire aller au-delà des tendances générales que nous avons annoncées, on ne pourra acquérir de connaissances nouvelles que par une étude fine, mais limitée à quelques composés particuliers.

- 21 - E. RUDY, F. BENESOVSKY - Plansee Berichte für Pulver Metallurgie 8, 72, (1960).
- 22 - S.N. L'VOV V.P. NEMTCHENKO et G.V. SAMSONOV - Porovshkaia Metallurgiya 4, 10, 3 (1962).
- 23 - G.V. SAMSONOV et T.S. VIERKHOGLIADOVA - Dok. Akad. Nauk SSSR 142, 3, 608 (1962).
- 24 - G.V. SAMSONOV et V.S. SNIELNIKOVA - Porovshkaya Metallurgiya 4, 10, 59 (1962).
- 25 - G.V. SAMSONOV et T.S. VIERKHOGLIADOVA - Dopovidi A.N. Ukr. SSR 1, 48 (1962).
- 26 - G. SANTORO - Trans. AIME 227, 1257 (1963).
- 27 - G.V. SAMSONOV, S.M. L'VOV et V.P. NEMTCHENKO - Dopovidi Akademii Nauk Ukr. R.S.R. 7, 936 (1962).
- 28 - L.M. CORLISS, N. ELLIOTT, J.M. HASTINGS - Phys. Rev. 117, 929 (1960).
- 29 - T. TSUCHIDA et co-auteurs - J. Phys. Soc. Japan 16, 2453 (1962).
- 30 - S. NAGUCHI et T. SATO - J. Phys. Soc. Japan 15, 2359 (1960).
- 31 - J. PIPER - Compounds of Interest in Nuclear Technology, AIME, Boulder 1964 ; 29.
- 32 - A.L. GIORGI et all. - Phys. Rev. 125, 837 (1962).
- 33 - G.F. HARDY et J.K. HULM - Phys. Rev. 93, 1004 (1954).
- 34 - L.E. TOTH et all. - Acta Met 13, 379 (1965).
- 35 - P. COSTA et R. LALLEMENT - J. of Phys. and Chem. of Solids, 25, 559 (1964).
- 36 - C.R. HOUSKA - J. of Phys. and Chem. of Solids 25, 359 (1964).
- 37 - H. MOISSAN - C.R.A.S. 120, 290 (1895).
- 38 - I.E. CAMPBELL et co-auteurs - J. Electrochem. Soc. 26, 318 (1949).
- 39 - K. MOERS - Z. anorg. allg. Chemie 198, 243 (1931).
- 40 - R. PASCARD - 4th Plansee Seminär, 1961, Tyrol.
- 41 - F. ANSELIN - Thèse Paris 1965.
- 42 - G.V. SAMSONOV, G.N. MAKARENKO et T. IA. KOSSOLAPOVA - Dok. Akad. Nauk SSSR, 144, 5, 1062 (1962).

- 43 - E.K. STORMS et R.J. Mo. NEAL - J. Phys. Chem. 66, 1401 (1962).
- 44 - C.H. de NOVION, R. LORENZELLI et P. COSTA - C.R.A.S. 263, 775 (1966).
- 45 - D. ROSSIGNOL - Thèse 3e Cycle, Paris 1968.
- 46 - A. BLAISE et M.A. PEUCH - Rapport CEA 2187.
- 47 - E.R. WESTRUM Jr - Adv. in cryogenic engineering n° 7, 1961.
- 48 - R. CONTE - Thèse, Orsay 1966.
- 49 - P. COSTA - J. Mat. Nucl. 2, 75 (1960).
- 50 - R. LALLEMENT - J. of Phys. and Chem. of Solids 24, 1617 (1963).
- 51 - R.C. RUNDLE - Acta Cryst. 1, 180 (1946).
- 52 - V. ERN et A.C. SWITENDICK - Phys. Rev. 137A, 1927 (1965).
- 53 - H. BILZ - Physik 153 (1958) 338.
- 54 - J.S. UMANSKI - Dok. Akad. Nauk SSSR 26, 1 (1943) 127.
- 55 - T. TSUCHIDA - J. Phys. Soc. Japan - 18, 1016 (1963).
- 56 - B. STALINSKI - Zeszyty Naukowe Politechniki Wroclawskiej - Chemia IV, 25, (1957).
- 57 - D.W. JONES - J. of less com. Metals 6 (1964) 100.
- 58 - B. STALINSKI - Bull. Acad. Pol. Sciences. Série chimie - 5, 1001 (1957).
- 59 - J.N. DAOU, C.R.A.S. 247, 1595 (1958) ; voir aussi 250, 3165 (1960).
- 60 - B. STALINSKI, C.K. COOGAN et H.S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys. 34, 1191 (1961).
- 61 - D. ZAMIR et R.M. COTTS - Phys. Rev. 134, A666 (1964).
- 62 - D. ZAMIR - Phys. Rev. 140, A271 (1965).
- 63 - D.S. SCHREIBER - Phys. Rev. 137A, 860 (1965).
- 64 - N. LUNDQUIST et H.P. MYERS - Arkiv für fysik 20, 463 (1961).
- 65 - M.C. CADEVILLE et A.J.P. MEYER - C.R.A.S. 255, 3391 (1962).
- 66 - J.C. SLATER - Phys. Rev. 36, 57 (1930).
- 67 - J.C. SLATER et G.F. KOSTER - Phys. Rev. 94, 1998 (1954).

- 68 - G.C. FLETCHER - Proc. Phys. Soc. London A65, 192 (1952).
- 69 - P. LÖWDIN - Phys. Rev. 103, 1746 (1956).
- 70 - M. ASDENTE et J. FRIEDEL - Phys. Rev. 124, 384 (1961).
- 71 - K. UMEDA - J. Fac. Sciences Hokkaido Imp. Univ. II, III n°6.
- 72 - G.F. KOSTER - Phys. Rev. 98, 901 (1955).
- 73 - L.F. MATTHIESS - Phys. Rev. 134, A970 (1964).
- 74 - L.F. MATTHIESS - Phys. Rev. 139, A1893 (1965).
- 75 - C. FROIDEVAUX et D. ROSSIER - J. Phys. Chem. Solids 28, 1197 (1967).
- 76 - P.G. de GENNES et G. SARMA - J. Appl. Phys. 34, 1380 (1963).
- 77 - J.J. VEYSSIE et co-auteurs - C.R.A.S. (1965).
- 78 - N.F. MOTT et H. JONES - Properties of Metals and Alloys, Oxford, Clarendon Press (1936).
- 79 - N.F. MOTT - Proc. Roy. Soc. A153, 699 (1936).
- 80 - J. FRIEDEL - Cours ORSAY sur les métaux de transition et les métaux lourds.
- 81 - S.P. DENKER - J. Phys. Chem. Solids 25, 1397 (1964).
- 82 - R. CAUDRON, B. SAULGEOT et P. COSTA, 2e Conf. Int. sur les dérivés métalliques de transition, ENSCHEDE (1967).
- 83 - K.A. GSCHNEIDNER Jr, Solid State Physics 16, 329 et 334 (1964).

A N N E X E

PRINCIPALES IMPURETES DES METAUX UTILISES (en ppm)

	So	Ti	V	Y	Zr	Nb	Ta
Na		40 ϵ					
Al		ϵ 20	50		20		20
Si		ϵ 20	300		30	20	100
Ti					20		
Cr		ϵ 10	10				
Mn		ϵ 20	10				
Fe		50 80	500		300	300	200
Ni						10	
Cu		ϵ 0					
Sn		100 8				20	10
Hf					< 200		
Ta						2000	
TR *	10.000			1.000			

* Terres Rares diverses

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	2
 CHAPITRE I - <u>REVUE DES PROPRIETES PHYSIQUES DES CARBURES ET DES NITRURES CUBIQUES A CEN- TRES DE METAUX DE TRAN- SITION</u>	 3
1) Structure cristallographique.....	3
2) Propriétés thermodynamiques.....	5
3) Propriétés liées à la structure électronique.....	8
 CHAPITRE II - <u>LA PREPARATION DES ECHANTILLONS</u>	 18
1) Les carbures.....	19
2) Les nitrures.....	27
 CHAPITRE III - <u>MESURES DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE ET DE CHALEUR SPECIFIQUE ELECTRONIQUE</u>	 29
1) Techniques expérimentales.....	29
2) Composés étudiés.....	33
3) Mesures et résultats.....	35
 CHAPITRE IV - <u>MESURES DE RESISTIVITE ET DE POUVOIR THERMOELECTRI- QUE</u>	 42
1) Techniques.....	42
2) Mesures et résultats.....	46
 CHAPITRE V -	 52
1a) Modèle des liaisons localisées - Rundle.....	52
1b) Modèle de bandes déduit du modèle de liaisons loca- lisées - Bilz.....	53
2) Modèles de transition.....	56

TABLE DES MATIERES (suite)

Pages

CHAPITRE VI - <u>CALCUL EN LIAISONS FORTES DE LA STRUCTURE DE LA</u> <u>BANDE (3d) DU CARBURE ET DU NITRURE DE TITANE.....</u>	61
1)	61
2) Choix des fonctions d'onde et des potentiels.....	63
3) Résultats.....	67
4) Calcul de Ern et discussion.....	76
CHAPITRE VII -	80
1) Cristallographie.....	80
2) Densité d'états.....	82
3) Propriétés de transport.....	85
4) Conclusions.....	89
5) Les composés sous-stoechiométriques.....	90
<u>BIBLIOGRAPHIE.....</u>	94
<u>ANNEXE</u> : Principales impuretés des métaux utilisés.....	98

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

INFLUENCE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS PLASTIQUES

Vu et approuvé :

Orsay, le 14 décembre 1967

Le Doyen de la Faculté des Sciences d'Orsay,

Georges POITOU

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

